



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA  
CENTRO TECNOLÓGICO  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA E ENGENHARIA  
DE ALIMENTOS  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**REMOÇÃO CONJUNTA DE CARBONO E NITROGÊNIO DE DEJETOS DE  
SUÍNOS PELO PROCESSO DE NITRIFICAÇÃO E DESNITRIFICAÇÃO**

Danielle Carvalho Leite

Prof. Dr. Hugo Moreira Soares  
ORIENTADOR

Prof. Dr. Willibaldo Schmidell Netto  
CO-ORIENTADOR

Florianópolis, 2007



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA  
CENTRO TECNOLÓGICO  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA E ENGENHARIA  
DE ALIMENTOS  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**REMOÇÃO CONJUNTA DE CARBONO E NITROGÊNIO DE DEJETOS DE  
SUÍNOS PELO PROCESSO DE NITRIFICAÇÃO E DESNITRIFICAÇÃO**

Danielle Carvalho Leite

Dissertação apresentada ao  
Programa de Pós-Graduação em  
Engenharia Química da Universidade  
Federal de Santa Catarina, como parte  
dos requisitos para obtenção do título  
de Mestre em Engenharia Química.

Prof. Dr. Hugo Moreira Soares  
ORIENTADOR

Prof. Dr. Willibaldo Schmidell Netto  
CO-ORIENTADOR

Florianópolis, 2007

Nave terra, cheia de natureza  
O sol é convosco  
Bendita sois vós entre os Planetas  
E Bendito é o fruto de vossa Semente, vida  
Santa Terra, mãe dos humanos  
Providenciai por nós, mortais  
Agora e na hora de nossa sorte

(Rita Lee/ Roberto de Carvalho)

## **AGRADECIMENTOS**

A Deus.

Aos meus pais, por todo o apoio e a confiança que sempre depositaram em mim. Muito obrigado.

Aos meus irmãos.

Ao Fleure, por fazer parte de minha vida.

Aos amigos Fabi e Rafa, pela amizade, pelo carinho, pelas festas. Enfim muito obrigado por tudo.

Aos amigos e colegas de trabalho do Laboratório de Tratamento de Efluentes: Fabiana, Rafael, Estela, Angelina, Diego, Fabrício, Gustavo, Núbia e Raquel.

Aos Professores Hugo Moreira Soares e Willibaldo Schmidell, pela orientação e apoio no desenvolvimento da dissertação, mas principalmente pela amizade.

Aos professores e funcionários do departamento de Engenharia Química da UFSC, pelo apoio para a realização do trabalho e pela contribuição para o aprendizado.

# ÍNDICE

LISTA DE TABELAS.....	iii
LISTA DE FIGURAS.....	v
LISTA DE SÍMBOLOS E NOMENCLARURA.....	viii
RESUMO.....	x
1 INTRODUÇÃO.....	1
2 OBJETIVOS.....	3
2.1 OBJETIVO GERAL.....	3
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	3
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	4
3.1 O DEJETO SUÍNO.....	4
3.2 SISTEMAS DE TRATAMENTO DE EFLUENTES SUÍNOS .....	6
3.3 CARBONO ORGÂNICO .....	9
3.4 NITROGÊNIO .....	10
3.5 PROCESSOS BIOLÓGICOS PARA REMOÇÃO DE NITROGÊNIO DE ÁGUAS RESIDUAIS .....	13
3.5.1 Processo convencional - nitrificação e desnitrificação .....	13
3.5.2 Novas propostas de processos na remoção de nitrogênio.....	23
3.5.2.1 SHARON.....	24
3.5.2.2 ANAMMOX.....	26
3.5.2.3 OLAND.....	29
3.5.2.4 CANON .....	31
3.5.2.5 Processo NOx.....	32
4 MATERIAIS E MÉTODOS .....	34
4.1 Água residuária da suinocultura .....	34
4.2 Inoculação .....	35
4.3 Sistema Operacional.....	36
4.4 Partida e Operação.....	39
4.5 Monitoramento dos Reatores.....	44

4.6	Técnicas Analíticas .....	45
4.7	Ensaio de Atividade .....	47
4.8	Ensaio cinéticos realizados nos reatores .....	55
4.9	Cálculo das cargas aplicadas aos reatores: .....	56
4.10	Balço de massa e cálculo das eficiências .....	57
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	60
5.1	Ensaio para a Caracterização do Inóculo .....	60
5.1.1	Ensaio para a determinação da atividade nitrificante .....	60
5.1.2	Ensaio de atividade desnitrificante .....	63
5.1.3	Ensaio de atividade metanogênica .....	67
5.2	Processo de nitrificação e desnitrificação .....	70
5.2.1	Dados experimentais obtidos na primeira etapa – Reatores separados .....	70
5.2.2	Dados experimentais obtidos na segunda etapa do experimento – Reatores Unidos .....	77
5.2.3	Ensaio Cinéticos de Desnitrificação e de Nitrificação .....	86
6	CONCLUSÕES .....	91
7	SUGESTÕES .....	92
8	REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	93
9	ANEXOS .....	99
9.1	Anexo 01 .....	99
9.2	Anexo 02 .....	100
9.3	Anexo 03 .....	102
9.4	Anexo 04 .....	106
9.5	Anexo 05 .....	107
9.6	Anexo 06 .....	109
9.7	Anexo 07 .....	111

## LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1: Composição química média dos dejetos de suínos observada por diferentes autores .....	5
Tabela 3.2: Concentração de nitrogênio no efluente da suinocultura após decantação .....	5
Tabela 4.1: Características do efluente do decantador primário da estação de tratamento da Embrapa Suínos e Aves .....	35
Tabela 4.2: Composição de nutrientes do meio sintético, solução A e solução B .....	39
Tabela 4.3: Composição da solução de micronutrientes .....	40
Tabela 4.4: Concentrações e cargas para cada uma das fases de operação do RN.....	40
Tabela 4.5: Composição da solução de micronutrientes do meio sintético para a desnitrificação .....	41
Tabela 4.6: Composição da solução de traços de metais do meio sintético para a desnitrificação .....	41
Tabela 4.7: Concentração de DQO e $\text{N-NO}_3^-$ para o RD e em cada Etapa de operação enquanto os reatores estiveram separados .....	41
Tabela 4.8: Características da solução de alimentação para cada Etapa de operação enquanto os reatores estiveram unidos .....	43
Tabela 4.9: Cargas médias aplicadas aos reatores durante o período em que os reatores estiveram unidos .....	43

Tabela 4.10: Frequência do acompanhamento analítico dos reatores .....	44
Tabela 4.11: Composição da solução de macronutrientes .....	52
Tabela 4.12: Composição da solução de micronutrientes .....	53
Tabela 4.13: Composição da mistura de ácidos orgânicos voláteis .....	53
Tabela 5.1: Resultados obtidos no ensaio de atividade nitrificante .....	61
Tabela 5.2: Velocidade específica de consumo de substrato correspondente a cada pulso de substrato .....	61
Tabela 5.3: Parâmetros cinéticos obtidos através do ensaio de atividade nitrificante realizado com o inóculo .....	62
Tabela 5.4: Velocidades específicas máximas de consumo de substrato .....	67
Tabela 5.5: Cargas de N aplicadas aos reatores durante o período em que os reatores estiveram unidos.....	78
Tabela 5.6: Cargas de DQO aplicadas aos reatores durante o período em que os reatores estiveram unidos.....	83
Tabela 5.7: Relações DQO:N impostas ao sistema de reatores nas diferentes etapas .....	84
Tabela 5.8: Eficiências de remoção durante os períodos de estabilidade no processo durante a operação dos reatores .....	85



## LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1.	Opções para o tratamento de dejetos suínos .....	6
Figura 3.2.	Ciclo do nitrogênio .....	10
Figura 3.3.	Curva de equilíbrio entre íon amônio e amônia em função do pH .....	11
Figura 3.4.	Nitrificação: esboço dos caminhos e enzimas envolvidas .....	16
Figura 3.5.	Influência do pH na taxa de nitrificação .....	16
Figura 3.6.	Relação entre a fração de microrganismos nitrificantes e a relação DBO/NTK .....	17
Figura 3.7.	Desnitrificação esboço do caminho e das enzimas envolvidas .....	19
Figura 3.8.	Eficiência da desnitrificação em função da relação DQO:N, para o processo via nitrato .....	21
Figura 3.9.	Taxa de crescimento das <i>Nitrosomonas</i> e <i>Nitrobacter</i> em função da temperatura e tempo de residência .....	25
Figura 3.10.	Controle do pH através da aeração intermitente .....	25
Figura 3.11.	Possível caminho para o processo ANAMMOX .....	27
Figura 3.12.	Ultraestrutura da bactéria ANAMMOX, <i>Candidatus brocadia ANAMMOXidan</i> .....	28
Figura 3.13.	Enzimas envolvidas na realização do processo OLAND .....	30

Figura 4.1.	Processamento do efluente utilizado para a realização do experimento .....	34
Figura 4.2.	Reator Nitrificante .....	36
Figura 4.3.	Reator desnitrificante .....	37
Figura 4.4.	Desenho esquemático e foto do sistema utilizado para os reatores unidos .....	38
Figura 4.5.	Esquema utilizado para a realização do ensaio de atividade metanogênica .....	52
Figura 4.6.	Correntes de entrada e saída (vazões e concentrações) para cada um dos reatores e para o sistema de reatores.....	58
Figura 5.1.	Velocidade específica de consumo de oxigênio .....	62
Figura 5.2.	Acompanhamento analítico das formas de Nitrogênio para a relação DQO:N de 3,62 .....	63
Figura 5.3.	Acompanhamento analítico das formas de Nitrogênio para a relação DQO:N de 1,84 .....	64
Figura 5.4.	Velocidades máximas de consumo de DQO e de $\text{N-NO}_3^-$ para a relação DQO:N de 3,62 .....	65
Figura 5.5.	Velocidades máximas de consumo de DQO e de $\text{N-NO}_3^-$ para a relação DQO:N de 1,84 .....	66
Figura 5.6.	Volume de gás seco produzido ao longo do tempo .....	68
Figura 5.7.	Volume de gás seco produzido nas primeiras 200 horas .....	68

Figura 5.8.	massa de DQO consumidos nas primeiras 200 horas .....	69
Figura 5.9.	Acompanhamento das formas de nitrogênio para o RN durante o período em que os reatores estiveram separados .....	71
Figura 5.10.	Eficiência de remoção de nitrogênio e de conversão do amônio a nitrato .....	73
Figura 5.11.	Acompanhamento das formas nitrogenadas e da DQO para o RD durante o período em que os reatores estiveram separados .....	74
Figura 5.12.	Eficiências de remoção de DQO e de nitrogênio no RD .....	76
Figura 5.13.	Acompanhamento das formas nitrogenadas na entrada e saída do Reator Nitrificante (RN) .....	77
Figura 5.14.	Acompanhamento das formas nitrogenadas na entrada e saída do Reator Desnitrificante (RD) .....	78
Figura 5.15.	Eficiências de remoção de $\text{N-NH}_4^+$ atingidas no sistema .....	82
Figura 5.16.	Acompanhamento da DQO na entrada do sistema e saída do Reator Desnitrificante (RD) e do Reator Nitrificante (RN) .....	83
Figura 5.17.	Acompanhamento das formas de nitrogênio ao longo do tempo, para as cinéticas 1 e 2 realizadas no reator nitrificante ...	87
Figura 5.18.	Acompanhamento das formas de nitrogênio e DQO ao longo do tempo, para as cinéticas 1, 2 e 3, realizadas no reator desnitrificante .....	89

## LISTA DE SÍMBOLOS E NOMENCLATURA

AME	Atividade Metanogênica Específica, $\text{gDQO-CH}_4.(\text{gSSV.d})^{-1}$
ANAMMOX	Anaerobic Ammonium Oxidation
CANON	Completly Autotrophic Nitrogen Removal Over Nitrite
DBO	Demanda Bioquímica de Oxigênio ( $\text{mg O}_2.\text{L}^{-1}$ )
DQO	Demanda Química de Oxigênio ( $\text{mg O}_2.\text{L}^{-1}$ )
DQO:N	Relação carbono nitrogênio
g	Constante da gravidade ( $9,81 \text{ m.s}^{-2}$ )
$K_s$	Constante de saturação por substrato ( $\text{mg.L}^{-1}$ )
NTK	Nitrogênio total kjeldahl
N	Nitrogênio
$\text{N}_2$	Nitrogênio gasoso
$\text{N-NH}_4^+$	Nitrogênio na forma de íon amônio
$\text{NH}_3$	Amônia livre
$\text{N-NO}_2^-$	Nitrogênio na forma de nitrito
$\text{N-NO}_3^-$	Nitrogênio na forma de nitrato
$\text{NO}_x$	Óxidos de nitrogênio
OD	Oxigênio dissolvido ( $\text{mg de O}_2.\text{L}^{-1}$ )
OLAND	Oxygen Limited Autotrophic Nitrification and Denitrification
$P_{\text{atm}}$	Pressão atmosférica (101,325 kPa)
$\text{QO}_2$	Velocidade específica de consumo de oxigênio
$\text{QO}_2\text{X}$	Velocidade de consumo de oxigênio
X	Concentração celular ( $\text{mg.L}^{-1}$ )
$\text{QN-NH}_4$	Velocidade específica de consumo de substrato
$Q_x$	Carga ( $\text{mg X.}(\text{L.d})^{-1}$ )
$[\text{C}_x]$	Concentrações introduzidas aos reatores ( $\text{mg X.L}^{-1}$ )
X	$\text{N-NH}_4^+$ , para carga de amônio;
X	$\text{N-NO}_3^-$ , para carga de nitrato; e
X	$\text{O}_2$ , para carga de DQO;
r	Velocidade de produção de metano, $\text{gDQO-CH}_4.(\text{h})^{-1}$
RN	Reator nitrificante
RD	Reator desnitrificante

SHARON	Single Reactor High Activity Ammonium Removal Over Nitrite
SST	Sólidos Suspensos Totais (mg.L <sup>-1</sup> )
SSV	Sólidos suspensos voláteis (mg.L <sup>-1</sup> )
T	Temperatura (°C)
T <sub>0</sub>	Temperatura padrão CNTP (273 K)
T <sub>exp</sub>	Temperatura experimental (K)
TRH	Tempo de retenção hidráulica
V	Volume (L)
V <sub>R</sub>	Volume útil do reator (L)
V <sub>R</sub> '	Volume alimentado por dia (L.d <sup>-1</sup> )
V <sub>exp</sub>	Volume de gás medido experimentalmente (mL)
ρ	Densidade da solução de NaOH do frasco do gasômetro (m)
[C] <sub>e</sub>	Concentração do componente na entrada do RN, RD e do sistema de reatores (mg.d <sup>-1</sup> )
[C] <sub>s</sub>	Concentração do componente na saída do RN, RD e do sistema de reatores (mg.d <sup>-1</sup> )
Q	Vazão de alimentação (L.d <sup>-1</sup> )
q	Vazão de alimentação da solução de bicarbonato (L.d <sup>-1</sup> )
R	Razão de recirculação
[S <sub>0</sub> ]	Concentração do componente na entrada do sistema (mg.d <sup>-1</sup> )
[S <sub>RN</sub> ]	Concentração do componente na saída do reator nitrificante (mg.d <sup>-1</sup> )
[S <sub>RD</sub> ]	Concentração do componente na saída do reator desnitrificante (mg.d <sup>-1</sup> )
[S <sub>solução de bicarbonato</sub> ]	Concentração do componente na solução de bicarbonato (mg.d <sup>-1</sup> )
$\frac{dS}{dt}$	Variação de massa
$\frac{dP}{dt}$	Massa gerada
μ <sub>máx</sub>	Velocidade específica máxima de crescimento
μ <sub>x</sub>	Velocidade específica de crescimento
μ <sub>m</sub> , μ <sub>a</sub> , K <sub>i</sub>	Parâmetros cinéticos.

## RESUMO

Os efluentes oriundos da produção de suínos confinados possuem como característica elevada concentração de matéria orgânica e nitrogênio amoniacal. Os processos de tratamento normalmente aplicados a estes efluentes são capazes de remover boa parte desta matéria orgânica, porém, estes ainda possuem elevadas concentrações de compostos nitrogenados. Após a remoção de sólidos em suspensão do efluente bruto, as características deste efluente, em termos de relação carbono nitrogênio (DQO:N), são similares às requeridas para aplicação de um processo de nitrificação/desnitrificação, para remover ambos nutrientes conjuntamente. O presente trabalho teve por objetivo avaliar a viabilidade do estabelecimento da remoção conjunta de matéria orgânica e de nitrogênio amoniacal de dejetos suínos de uma estação experimental da Embrapa Suínos e Aves – unidade Concórdia. Para isto projetaram-se dois reatores, um do tipo moving bed, onde se estabeleceu o processo de nitrificação, e outro do tipo híbrido, utilizado para a desnitrificação. Estes reatores operaram em sistema de fluxo contínuo ascendente, com temperatura de 30°C, sendo inoculados com lodo procedente do sistema de lodos ativados para tratamento de dejetos suínos da Embrapa Suínos e Aves. Após um período de aclimação com efluente sintético, os reatores foram unidos, operando com uma taxa de reciclo de 3,5:1, e a alimentação foi gradativamente substituída por efluente real. Como o estabelecimento do processo de remoção conjunta, foi possível obter eficiências de aproximadamente 80% em remoção de nitrogênio e de 95% em remoção de DQO.

**Palavras Chave:** nitrificação/desnitrificação, remoção combinada de nitrogênio e carbono, tratamento de dejetos de suínos.

## **ABSTRACT**

The effluent originating from the production of confined swine possesses as characteristic high concentration of organic matter and ammonium. The treatment processes usually applied to these effluent they are capable to remove part of this organic matter, even so, these still possess high concentrations of nitrogen compounds. After an efficient process of removal of solids in suspension of the gross effluent, the characteristics of these effluents, in terms of relationship carbon:nitrogen (DQO:N), they are similar to requested them for application of a Nitrification/denitrification process. The present work had for objective to evaluate the viability of the establishment of the removal of organic matter and nitrogen of dejections swine. For this they were projected two reactors, one of the type moving bed, where he settled down the Nitrification process, and another of the hybrid type, used for the denitrification. These reactors operated in system of continuous flow, with temperature of 30°C, being inoculated with sludge coming from the system of sludge activated for treatment of dejections swine of Embrapa Swine and Fowl. After a period of acclimatization with synthetic effluent, the reactors were united, operating with a rate of recycle of 3,5:1, and the feeding was substituted by real effluent. As the establishment of the process, was possible to obtain efficiencies of approximately 80% in removal of nitrogen and of 95% in removal of DQO.

## 1 INTRODUÇÃO

A atividade humana tem resultado em altos impactos ao ambiente, conseqüências do desenvolvimento industrial e do crescimento populacional. O despejo indiscriminado de resíduos, proveniente das diversas atividades industriais, pode resultar na contaminação dos solos, rios, mares e lençóis freáticos.

A suinocultura pode ser vista como atividade causadora de degradação ambiental, pois seu desenvolvimento trouxe também a produção de grandes quantidades de dejetos. A falta de tratamento adequado dos dejetos produzidos transformou esta atividade em uma grande fonte poluidora dos mananciais. Porém, hoje se têm buscado alternativas para realizar o correto tratamento dos efluentes gerados e assim minimizar os efeitos negativos sobre o meio ambiente.

Para minimizar os prejuízos ambientais, os parâmetros de controle da emissão de águas residuárias, definidos na legislação, vêm tornando-se cada vez mais rígidos. Dentre as exigências descritas na legislação ambiental, a remoção de matéria orgânica e de nutrientes (principalmente o nitrogênio) são parâmetros prioritários de controle. Efluentes provenientes da produção de suínos apresentam altas concentrações de matéria orgânica e de nitrogênio apresentando-se como um grande desafio para o seu adequado tratamento.

Durante muito tempo a remoção de matéria orgânica foi o único alvo dos tratamentos de efluentes realizados, por seu alto poder de consumo de oxigênio quando descartado em corpos receptores. Entretanto, embora o nitrogênio seja um composto essencial à sobrevivência e crescimento dos organismos, por ser um importante componente das biomoléculas, os problemas ambientais associados a este composto são variados. O descarte de efluentes contendo concentrações elevadas de nitrogênio pode comprometer o equilíbrio ambiental, causando prejuízos para a flora e a fauna dos corpos d'água receptores dos mesmos.

Em águas residuárias, os compostos nitrogenados mais encontrados são: nitrogênio orgânico (uréia, aminoácidos e outras substâncias com radical



amina), nitrogênio amoniacal ( $\text{NH}_3$  gasoso, e sais de  $\text{NH}_4^+$ ), nitrito ( $\text{NO}_2^-$ ) e nitrato ( $\text{NO}_3^-$ ) (SANTOS, 2004).

Normalmente, as soluções tecnológicas para o tratamento de águas residuárias, principalmente daquelas geradas na suinocultura, envolvem processos biológicos para remoção de carbono orgânico e, posteriormente, processos biológicos e/ou físico-químicos para remoção de nutrientes. Geralmente estes sistemas de tratamento são satisfatórios com relação à eficiência da remoção de matéria orgânica carbonácea, mas deixam a desejar para remoção de nutrientes. Isto indica a necessidade de buscar tecnologias para remover satisfatoriamente os poluentes contidos nestes efluentes. Neste sentido, o processo de nitrificação seguido de desnitrificação pode ser uma alternativa interessante.

O processo combinado de nitrificação e de desnitrificação biológicas, muitas vezes reportado como processo convencional de remoção de nitrogênio, ocorre em duas fases distintas. Primeiro a nitrificação, onde ocorre a oxidação do nitrogênio amoniacal a nitrato, passando por nitrito como intermediário. E depois a desnitrificação, em que há a redução do nitrato a nitrogênio gasoso através da oxidação da matéria orgânica, que funciona como doadora de elétrons, enquanto o nitrato atua como aceptor de elétrons na cadeia respiratória.

Determinados resíduos possuem relações carbono:nitrogênio próximas da relação estequiométrica, necessária para remover diretamente toda a matéria orgânica carbonácea em conjunto com a matéria nitrogenada, pelo processo de nitrificação/desnitrificação, sem haver necessidade de antes promover a remoção de parte da matéria orgânica por digestão anaeróbia ou por lodos ativados. Geralmente estes resíduos possuem altas concentrações de nitrogênio amoniacal, o que pode vir a causar problemas operacionais, devido à inibição pelas várias espécies nitrogenadas disponíveis no meio.

Assim, a proposta deste trabalho é avaliar a viabilidade da remoção conjunta da matéria orgânica e de nitrogênio amoniacal de dejetos de suínos provenientes de uma estação experimental da Embrapa Suínos e Aves – unidade Concórdia, através do processo combinado de nitrificação/desnitrificação.

## **2 OBJETIVOS**

### **2.1 Objetivo geral**

Avaliar a viabilidade da remoção conjunta da matéria orgânica e de nitrogênio amoniacal de dejetos de suínos proveniente de uma estação experimental da Embrapa Suínos e Aves – unidade Concórdia, através do processo de nitrificação/desnitrificação.

### **2.2 Objetivos específicos**

- Projetar, partir e operar dois reatores: um de nitrificação e outro de desnitrificação, para a remoção biológica de matéria orgânica e nitrogênio conjuntamente, utilizando somente dejetos de suíno como substrato.
- Caracterizar os lodos enriquecidos através de ensaios cinéticos de consumo de substrato.
- Determinar os parâmetros operacionais deste processo para uma futura ampliação de escala.

### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 O dejetos suíno

A produção de animais tem sofrido grandes modificações nas últimas décadas, passando de um sistema de criação extensivo para um modelo intensivo de confinamento. O sistema de produção de animais confinados visa principalmente reduzir os custos de produção e aumentar a eficiência do processo (KUNZ & OLIVEIRA, 2006)

Atualmente a produção de suínos no Brasil é da ordem de 34 milhões de cabeças, sendo o 4º maior produtor mundial de suínos. O estado de Santa Catarina responde por cerca de 13 % deste total, mostrando-se como o maior produtor regional da América Latina (BELLI FILHO *et al.*, 2001), esta atividade gera aproximadamente  $10^7 \text{ m}^3$  de dejetos por ano.

Durante muito tempo o dejetos de suíno foi amplamente usado como fertilizante, por ser um método de descarte econômico e por conter altos níveis de nutrientes que são vistos pelo homem com úteis para a fertilização da terra. Embora a aplicação de dejetos suínos no solo possa ser um método econômico e/ou fácil para administrar os dejetos, há inúmeras preocupações quanto aos impactos ambientais que podem surgir como resultado quando se realiza este procedimento, como: o potencial de disseminação de patógenos, a eutrofização de águas de superfície, a contaminação de águas submersas por nitrato e o impacto de antibióticos e desinfetantes em comunidades da microbiota da terra (RA *et al.* 2000).

Os principais problemas ambientais associados aos dejetos suínos são resultados do despejo de dejetos contendo alta carga orgânica, nutrientes (nitrogênio e fósforo) e algumas espécies metálicas como ferro, cobre e zinco, que são incluídos na dieta dos animais. A concentração dos componentes pode variar largamente em função do sistema de manejo adotado e da quantidade de água e nutrientes em sua composição. A Tabela 3.1 apresenta valores da caracterização de dejetos de suínos realizada por vários autores (KUNZ, 2006).

Tabela 3.1: Composição química média ( $\text{mg.L}^{-1}$ ) dos dejetos de suínos observada por diferentes autores.

Parâmetro	Duarte <i>et al.</i> 1992 (Portugal)	Sevrin-Reyssac <i>et al.</i> 1995 (França)	Medri 1997 (SC/Brasil)	Zanotelli 2002 (SC/Brasil)	Kunz <i>et al.</i> 2005 (SC/Brasil)
pH	7,46	-	6,90	6,87	7,30
DQO <sub>total</sub>	21670	80000	21647	26387	65090
DBO <sub>5 total</sub>	7280	40000	11979	-	34300
N – NTK	2150	8100	2205	2539	4530
N – NH <sub>3</sub>	1420	3400	-	-	2520
P <sub>total</sub>	-	7100	633	1215	1600
Sólidos totais	-	82000	17240	22867	-
Sólidos voláteis	-	66000	10266	16855	39220

Fonte: KUNZ (2006)

O efluente da suinocultura apresenta altas concentrações de nitrogênio mesmo após o processo de decantação, como apresentado na Tabela 3.2 (SEZERINO *et al.*, 2002).

Tabela 3.2. Concentração de nitrogênio no efluente da suinocultura após decantação.

Valores	N Total $\text{mgN.L}^{-1}$	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> $\text{mgN.L}^{-1}$	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> $\text{mgN.L}^{-1}$	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> $\text{mgN.L}^{-1}$	Outros
Média	1672 ± 266	893 ± 141	474 ± 162	82 ± 23	223
Máximo	2300	1210	884	120	---
Mínimo	1150	630	128	26	---
S	372	197	227	32	---

Fonte: SEZERINO *et al.* (2002)

Têm se buscado alternativas para realizar o tratamento e a disposição correta dos efluentes gerados na produção de suínos. Pesquisas envolvendo o tratamento de dejetos suínos têm buscado utilizar tecnologias inovadoras para atingir elevadas eficiências de remoção das altas concentrações de matéria

orgânica e de nutrientes (principalmente de nitrogênio) presentes neste efluente.

### 3.2 Sistemas de tratamento de efluentes suínos

Embora existam várias alternativas para o manejo dos dejetos gerados na produção de suínos a seqüência normalmente empregada segue a descrição da Figura 3.1.

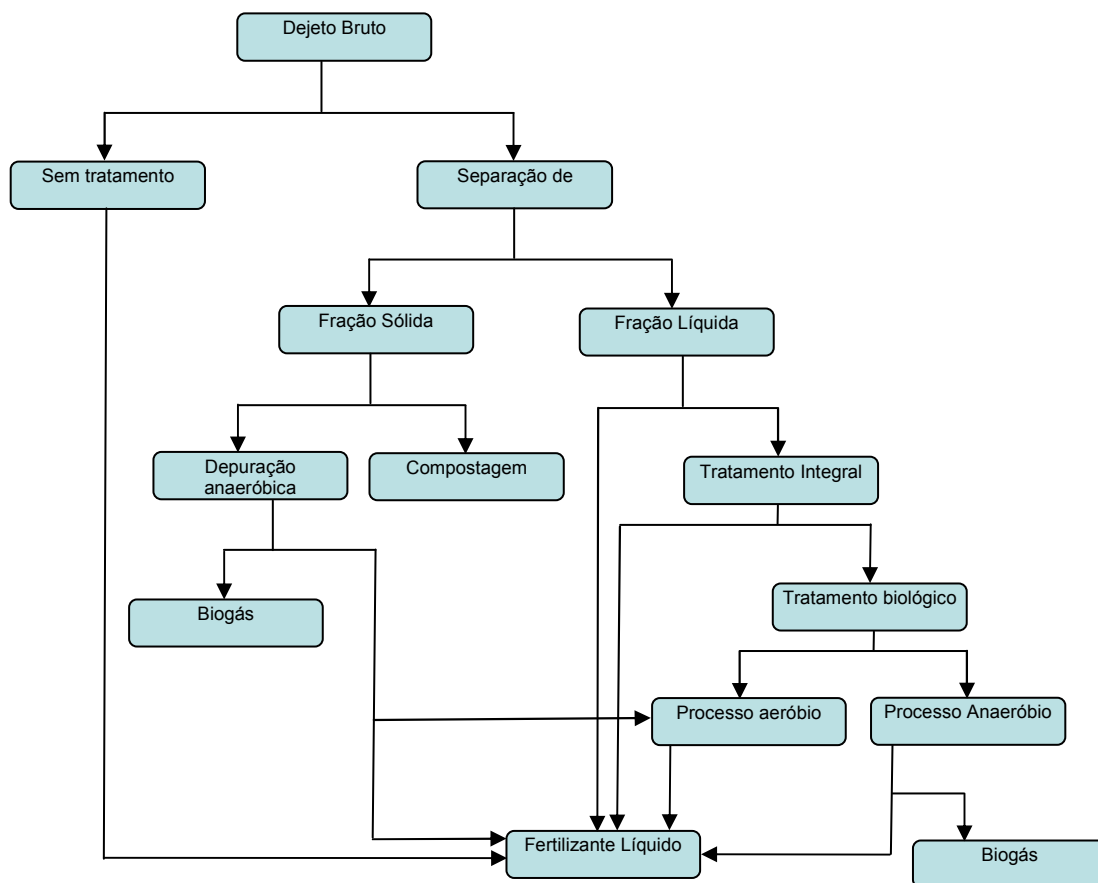


Figura 3.1. Opções para o tratamento de dejetos suínos (KUNZ, 2006).

Como se podem observar quase todos os sistemas de manejo de dejetos tem como disposição final o solo, atuando como fertilizante líquido. No Brasil a forma mais adotada é sua direta disposição sem tratamento.

A tendência atual é que os impactos causados pela disposição inadequada de dejetos de origem animal aumentem, ainda mais, nos próximos anos, devido à concentração dos sistemas de produção de animais confinados. Para diminuir os danos é necessário adotar medidas para a realização de um manejo condizente com a evolução do setor produtivo. (KUNZ, 2004).

Várias alternativas para a disposição ou para o tratamento dos dejetos produzidos por esta atividade têm sido desenvolvidas e testadas no sentido de mitigar seus efeitos sobre o meio ambiente. Vejamos alguns exemplos:

- **Sistemas de Armazenagem de Dejetos de Suínos - Esterqueiras**

A utilização de esterqueiras para armazenagem de dejetos de suínos se coloca como uma alternativa de baixo custo frente a outras alternativas. O objetivo principal é impedir que o dejetos percole ou lixivie pelo solo e seja carregado para os cursos d'água subterrâneos e superficiais, sem que haja antes uma remoção da matéria orgânica facilmente biodegradável.

As esterqueiras têm por objetivo principal a armazenagem dos dejetos líquidos provenientes de sistemas de produção de suínos. Para estabilização do dejetos é necessário que o sistema seja dimensionado para no mínimo 120 dias de estocagem, a fim de permitir uma pequena estabilização do dejetos (legislação do estado de Santa Catarina) (KUNZ, *et al.*, 2004).

Este sistema é abastecido diariamente, permanecendo o material em fermentação até sua retirada. Para a utilização do sistema de esterqueiras é necessário que o produtor possua área suficiente para aplicação no solo. Os critérios utilizados para a operação do sistema são altamente variáveis e geralmente questionáveis.

- **Sistemas de Biodigestão**

A utilização de biodigestores para o tratamento dos efluentes da suinocultura foi bastante estimulada durante as décadas de 70 e 80. Neste período desejava-se obter: a geração de energia, a produção de biofertilizantes

e a diminuição do impacto ambiental causado por esta atividade. Porém os resultados obtidos não foram satisfatórios e a maioria dos sistemas implantados foi desativada.

A utilização de biodigestores tem ressurgido, devido à disponibilidade de novos materiais para a construção dos sistemas e a possibilidade de utilização da energia gerada pelo processo, diminuindo a utilização da energia tradicional (elétrica, lenha e petróleo) (KUNZ & OLIVEIRA, 2006).

O biogás formado durante o processo de biodigestão é composto principalmente por metano (50%–70%) e CO<sub>2</sub> (KUNZ & OLIVEIRA, 2006). Sua utilização nas propriedades rurais, para geração de calor e energia, e por isso é uma alternativa que tem despertado a atenção dos produtores. Porém os resíduos finais deste processo ainda apresentam alto potencial poluidor e devem ser abordados dentro de critérios técnicos

- **Tratamento biológico**

Os efluentes gerados pelo processo de criação de suínos possuem altas concentrações de compostos orgânicos e de nutrientes. O tratamento biológico dos resíduos da suinocultura visa principalmente à remoção de matéria orgânica e de nitrogênio amoniacal, compostos abundantes neste tipo de resíduo.

É cada vez mais freqüente, a utilização de alternativas de tratamento biológico para o tratamento dos dejetos gerados na suinocultura, em substituição as estratégias clássicas utilizadas de armazenamento e disposição no solo. Em muitas regiões há um excesso de nutrientes fazendo com que a prática de disposição direta no solo sem tratamento não deva ser recomendada e por este motivo têm se utilizado técnicas para o tratamento biológico dos dejetos.

### 3.3 Carbono orgânico

O carbono está presente na maioria das substâncias que compõem as células. Alguns microrganismos podem utilizar o carbono inorgânico existente no meio ambiente, na forma de carbonatos ou de  $\text{CO}_2$  como única fonte de carbono, neste caso são chamados de autotróficos. Os microrganismos que obrigatoriamente requerem uma fonte orgânica de carbono são denominados heterotróficos. A versatilidade bacteriana quanto à utilização de diferentes fontes de carbono orgânico é muito grande, pois, desde moléculas pequenas, constituídas por apenas dois átomos de carbono, até moléculas grandes e complexas, como hidrocarbonetos podem ser degradados (TRABULSI, 1999).

Dois ciclos biogeoquímicos desempenham importante papel na remoção da matéria orgânica: o aeróbio e o anaeróbio.

Em ambiente aeróbio são encontrados diversos gêneros de bactérias, que utilizam oxigênio como aceptor final de elétrons para realizar a decomposição da matéria orgânica.

Em ambiente anaeróbio no qual o oxigênio não está presente, é o metabolismo microbiano que promove o rearranjo dos elétrons da molécula. Os organismos anaeróbios têm baixa produção de biomassa; baixo requisito de nutrientes; além de não demandar introdução de energia ao sistema, devido ao fato de no processo não haver necessidade de introduzir oxigênio no meio através de aeração (SANTOS, 2004).

Nas estações de tratamento biológico de efluentes já existentes, ocorre remoção da matéria orgânica e, eventualmente, também a oxidação da matéria nitrogenada. A degradação da matéria orgânica carbonácea constitui o principal objetivo de todos os processos de tratamento de efluentes, e pode-se dizer que grande parte da poluição ocasionada por compostos que contém carbono orgânico já está encaminhada tecnicamente (ISOLDI & KOETZ, 2004). Por este motivo, nas pesquisas relacionadas com o tratamento biológico de efluentes tem-se dado maior importância à remoção de nutrientes, principalmente nitrogênio, fósforo e enxofre.



### 3.4 Nitrogênio

O nitrogênio é um dos compostos essenciais à sobrevivência e crescimento dos todos os organismos por ser um importante componente das biomoléculas. Ele compõe a estrutura de ácidos nucleicos, vitaminas, aminoácidos, proteínas, pigmentos, entre outros componentes celulares.

No meio-ambiente encontram-se muitos compostos que contém nitrogênio, devido ao grande número de estados de oxidação que ele pode assumir, são admitidos estados de oxidação de -3 a +5 (MAHAN & MYERS, 1993).

As diferentes formas do nitrogênio circulam no meio ambiente através do ciclo do nitrogênio. Este ciclo é realizado por uma complexa combinação entre muitos microorganismos que catalisam diferentes reações. Importantes etapas do ciclo só ocorrem graças à sua ação (ETCHEBEHERE, 2005).

As transformações dos compostos nitrogenados resultantes do metabolismo microbiano nos processos de fixação, nitrificação, desnitrificação, oxidação anaeróbia do amônio via nitrito e redução dissimilatória do nitrato, estão representadas no ciclo do nitrogênio, Figura 3.2 (YE & THOMAS, 2001):

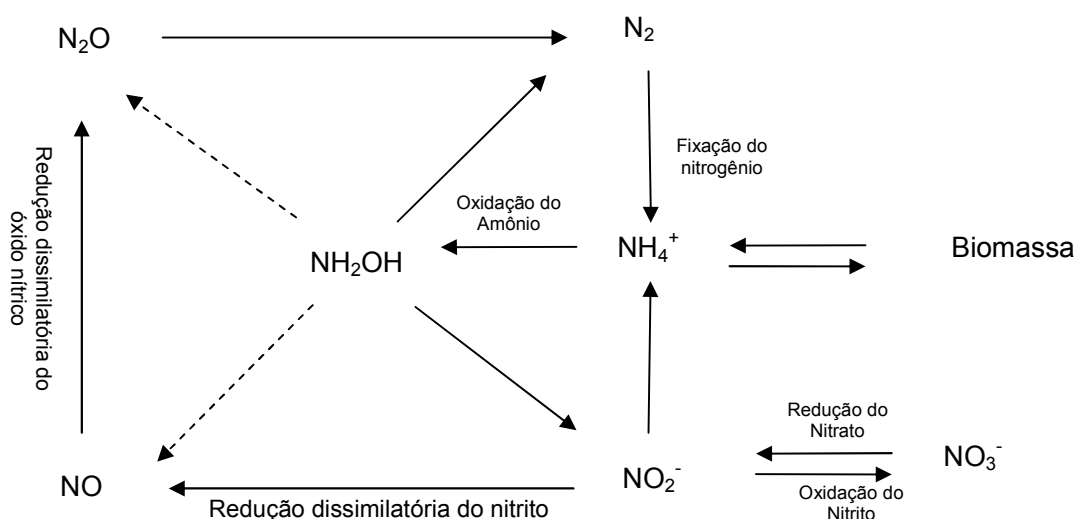
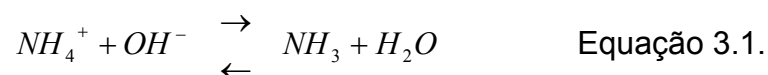


Figura 3.2. Ciclo do nitrogênio (YE & THOMAS, 2001).

O nitrogênio elementar ( $N_2$ ) é uma substância inerte, sendo introduzido na cadeia alimentar através da fixação. Esta fixação pode ocorrer pela ação de descargas elétricas (relâmpagos), fixação industrial (indústria de fertilizantes) ou por processos de queima de combustíveis fósseis, embora a maior parte de toda a fixação seja realizada pela ação de bactérias, cujo principal habitat é o solo, as chamadas “bactérias fixadoras de nitrogênio”, tais como *Rhizobium*, *Azobacter* e Cianobactérias. Estas bactérias são capazes de transformar o nitrogênio elementar em nitrogênio amoniacal. (TRABULSI, 1999; MAHAN & MYERS, 1993).

O nitrogênio amoniacal está presente no meio ambiente em uma relação de equilíbrio existente entre o íon amônio e a amônia dissolvida, como expressado na Equação 3.1.



A amônia não ionizada ( $NH_3$ ) é uma forma tóxica enquanto que o íon amônio é relativamente não tóxico. A concentração de amônia, relativa à concentração do íon amônio, aumenta com o aumento da temperatura e do pH, conforme representado na Figura 3.3 (PRATES, 1997; KOREN *et al*, 2000).

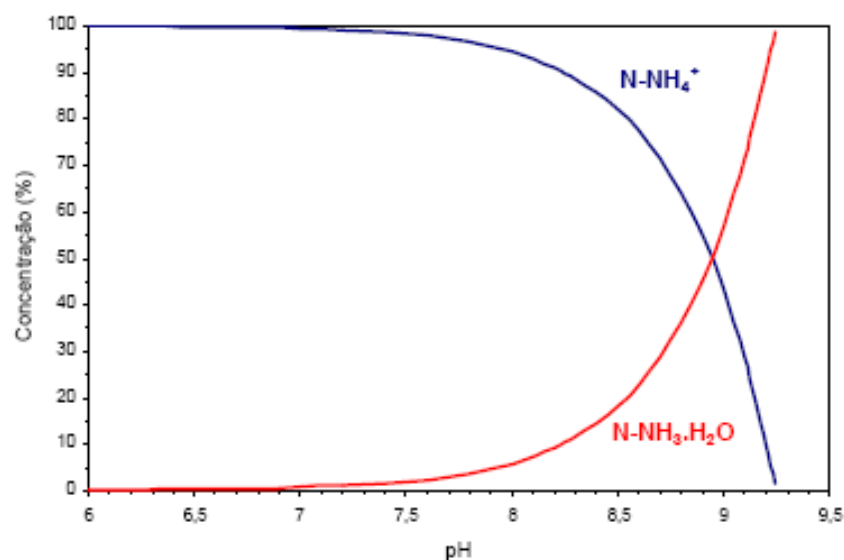


Figura 3.3. Curva de equilíbrio entre o íon amônio e amônia em função do pH (PRATES, 1997).

O íon amônio pode ser assimilado para síntese celular ou oxidado a nitrato e nitrito pela atividade das bactérias nitrificantes, através do processo de nitrificação. Este processo é uma etapa intermediária para a remoção dos compostos de nitrogênio, visto que neste processo acontece apenas a conversão do nitrogênio presente na água residuária, em compostos oxidados de nitrogênio (ISOLDI & KOETZ, 2004; KIELING, 2004). A etapa seguinte compreende a conversão dos compostos oxidados de nitrogênio a nitrogênio molecular que é devolvido à atmosfera.

Os problemas ambientais associados aos compostos de nitrogênio são variados e abundantes, sendo as principais origens deste poluente, a contaminação atmosférica, a agricultura e os efluentes industriais. O descarte de efluentes contendo concentrações elevadas de nitrogênio pode comprometer o equilíbrio ambiental, causando prejuízos para a flora e a fauna aquática dos corpos de água receptores de efluentes de sistema de tratamento.

Quando há uma grande elevação do aporte de nitrogênio no corpo receptor, decorrente do lançamento de efluentes, ocorre uma elevação nas populações de algas e outras plantas; odor e sabor desagradável, em águas para consumo; toxidez aos peixes; diminuição da concentração de oxigênio dissolvido. Dependendo da capacidade de assimilação do corpo d'água, a população de algas poderá atingir valores bastante elevados, trazendo uma série de problemas, como por exemplo o fenômeno de eutrofização, resultante da excessiva quantidade de biomassa na forma de algas, causando dificuldades ao processo de autodepuração do corpo d'água receptor. Por estes motivos a eliminação do nitrogênio é hoje reconhecida como absolutamente necessária.

Devido aos riscos inerentes ao lançamento de efluentes com elevada concentração de amônia não ionizada, a resolução N° 357 do CONAMA (Conselho Nacional de Meio Ambiente) estipula como máximo valor permissível  $5\text{mg N-NH}_4^+ \cdot \text{L}^{-1}$ , para efluente de qualquer fonte poluidora, sendo esta a única menção com relação a compostos nitrogenados.

### **3.5 Processos biológicos para remoção de nitrogênio de águas residuais**

A remoção do nitrogênio por processos biológicos apresenta-se eficiente e pode ser realizada com baixos custos, razão pela qual tem sido utilizada preferencialmente aos tratamentos físico-químicos.

Comumente os processos de remoção de nitrogênio envolvem uma etapa de nitrificação seguida de uma etapa de desnitrificação. Ocorrendo na primeira etapa a formação do nitrato. E na segunda a conversão do nitrato em nitrogênio gasoso, promovendo assim a remoção completa do nitrogênio das águas residuárias.

Existem inúmeros esquemas para projeto e construção de sistemas utilizando as duas etapas citadas, a fim de atingir elevadas porcentagens de eliminação do nitrogênio amoniacal presente nos efluentes industriais.

Sob condições alguns microrganismos podem eliminar nitrogênio por outros caminhos diferentes do caminho convencional da nitrificação seguida por desnitrificação. A evolução das metodologias de identificação de microrganismos e do tipo de metabolismo desenvolvido por populações específicas revelou a existência de rotas alternativas para a transformação do nitrogênio amoniacal em nitrogênio gasoso em sistemas biológicos.

A seguir descrevem-se os processos mais utilizados, para realizar a remoção de nitrogênio:

#### **3.5.1 Processo convencional - nitrificação e desnitrificação**

Convencionalmente a eliminação do nitrogênio de uma água residuária, é realizada em duas etapas distintas. A primeira é realizada em condições aeróbias, em que a amônia passa a nitrato, chamada de nitrificação. E a segunda realizada em condições de ausência ou em baixas concentrações de oxigênio, em que o nitrato passa a  $N_2$  gasoso e é lançado na atmosfera, chamado de desnitrificação (SCHMIDELL & SPILLER, 2005). Cada uma destas etapas será examinada separadamente, devido as suas características biológicas serem muito distintas.

- **Nitrificação**

O processo de nitrificação é definido como sendo a oxidação biológica de compostos que contenham nitrogênio na forma amoniacal até nitrato com formação de nitrito como composto intermediário, via microrganismos específicos denominados de bactérias nitrificantes, ocorrendo principalmente na presença de oxigênio dissolvido.

A reação requer a mediação de bactérias específicas e se realiza em dois passos sequenciais:

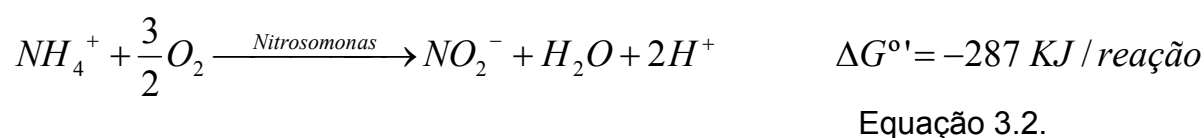
(1) Nitritação – etapa em que ocorre a oxidação da amônia até nitrito, através da ação bioquímica dos microrganismos oxidadores de amônio, ou microrganismos nitritantes.

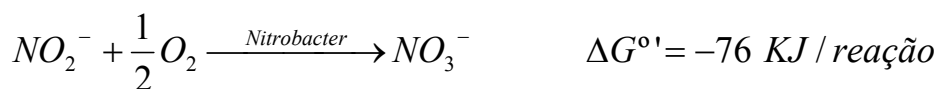
Os microrganismos mais freqüentes são as bactérias do gênero *Nitrosomonas*. Embora *Nitrosococcus*, *Nitrospira*, *Nitrosolobus*, e *Nitrosovibrio*, também possam participar deste primeiro estágio da nitrificação;

(2) Nitratação – etapa em que ocorre a oxidação de nitrito até nitrato. Esta etapa é mediada por microrganismos oxidadores de nitrito, sendo os mais abundantes as bactérias do gênero *Nitrobacter*. Podendo também envolver os gêneros *Nitrococcus*, *Nitrospira*, e *Nitrospina*.

Os microrganismos nitrificantes são quimiolitotróficos, pois oxidam compostos inorgânicos, como o amônio e o nitrito, para a obtenção de energia e utilizam o CO<sub>2</sub> como fonte de carbono (SCHMIDELL & SPILLER, 2005). Há registros de que o processo de nitrificação também possa ocorrer pela ação de bactérias heterotróficas, que utilizam o carbono orgânico e oxidam a amônia a nitrato, como *Arthrobacter* e *Thiosfera pantotropha* (FERRETTI, 2005).

As reações de oxidação da amônia a nitrito e de oxidação de nitrito a nitrato, que ocorrem durante a nitrificação estão descritas nas Equações 3.2 e 3.3.





Equação 3.3.

As bactérias *Nitrosomonas* obtêm mais energia por mol de nitrogênio oxidado do que as *Nitrobacter*, 287 KJ/mol de amônia e 76 KJ/mol de nitrito, respectivamente. Se assumirmos que a produção de novas células é proporcional à energia liberada, conclui-se que existirá uma quantidade maior de *Nitrossomonas* formadas do que de *Nitrobacter*, por mol de nitrogênio oxidado. (FERREIRA, 2000).

A reação global do processo de nitrificação, considerando o crescimento celular é apresentada na Equação 3.4, proposta por HENZE *et al.* (1997):



Equação 3.4.

A equação da reação mostra a estequiometria do processo de nitrificação: na oxidação de 1 mol de nitrogênio há um consumo de 1,86 moles de  $O_2$  e uma produção de 1,88 moles  $H^+$ , equivalentemente há destruição de 1,98 moles de alcalinidade por mol de nitrogênio nitrificado e formação de 0,020 moles de células. O baixo fator de conversão substrato a células, confirma a observação de que os microrganismos nitrificantes têm crescimento muito lento (SCHMIDELL & SPILLER, 2005).

Durante a nitrificação alguns intermediários são formados, conforme ilustrado na Figura 3.4. Primeiramente na oxidação da amônia, hidroxilamina ( $NH_2OH$ ) é formada. Esta reação é catalisada pela enzima amônia monoxigenase. A próxima etapa da nitrificação é a oxidação da hidroxilamina a  $NO_2^-$ . Esta reação é catalisada pela enzima hidroxilamina oxidoreductase. O  $NO_2^-$  produzido é futuramente usado pelos microrganismos oxidadores de nitrito para formar  $NO_3^-$ , a enzima que catalisa esta reação é a nitrito oxidoreductase (WRAGE *et al.*, 2001).

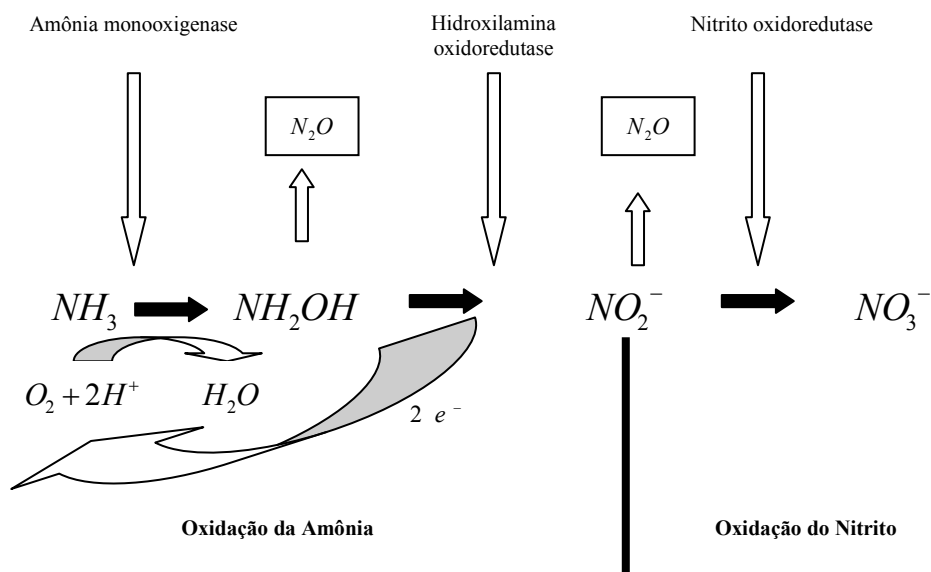


Figura 3.4. Nitrificação: esboço dos caminhos e enzimas envolvidas (WRAGE *et al.*, 2001).

As bactérias nitrificantes são especialmente sensíveis a perturbações de pH. Valores ótimos para a ocorrência da nitrificação encontram-se na faixa de 7,5 e 8,5, como demonstrado na Figura 3.5. Em pH abaixo de 6,5 há a ocorrência de ácido nitroso não dissociado, substância que inibe as bactérias do gênero *Nitrobacter*, enquanto que em pH acima de 8,5 a amônia livre, quando presente em concentração acima de  $10 \text{ mg.L}^{-1}$ , causará inibição das bactérias do gênero *Nitrosomonas*. (HAGOPIAN & RILEY, 1998; FERREIRA, 2000).

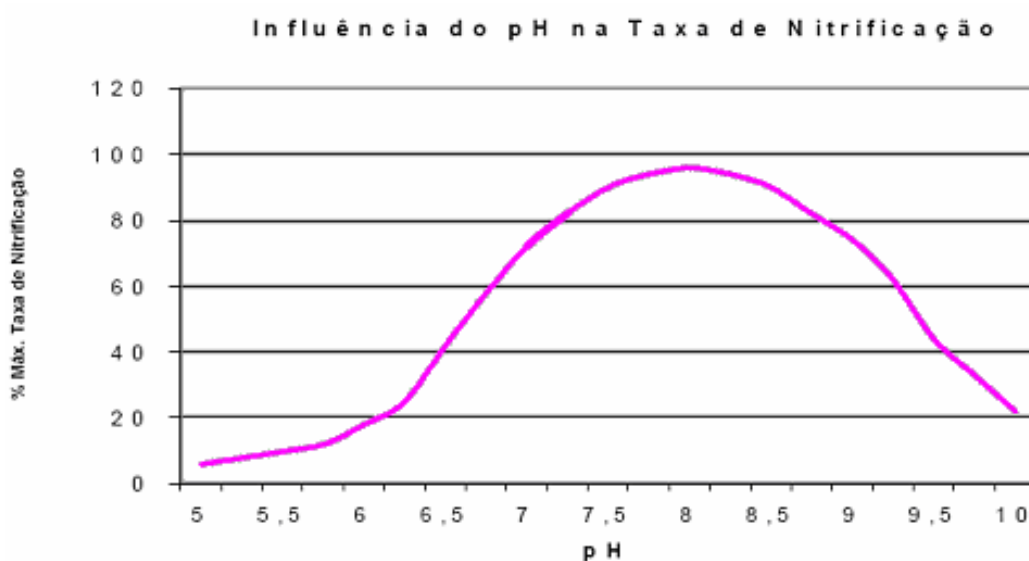


Figura 3.5. Influência do pH na taxa de nitrificação (FERREIRA, 2000).

A nitrificação, embora pareça bastante simples, precisa ocorrer sob condições controladas, caso contrário os próprios produtos do processo causarão aumento de toxidez e inibição do processo (FERREIRA, 2000).

Este processo é influenciado por diversos fatores ambientais, como a relação DQO:N, o nível de oxigênio dissolvido (OD) e a idade do lodo.

A fração de organismos nitrificantes decresce à medida que a relação DQO:N cresce, como demonstrado na Figura 3.6, o que proporciona o crescimento de microrganismos heterotróficos, que competem com os autotróficos nitrificantes pelo oxigênio e nutrientes, além de terem uma velocidade de crescimento cinco vezes maior. A concentração de OD tem influência direta sobre a velocidade de nitrificação. Velocidades ótimas podem ser obtidas com níveis de OD da ordem de 4,0 mg O<sub>2</sub>/L, desde que exista uma população de bactérias aptas a nitrificar. Como o crescimento dos microrganismos nitrificantes é muito lento, pouca biomassa é produzida e é obtida pouca concentração de lodo no efluente final. Normalmente a nitrificação é um processo favorecido por idade do lodo alta (ISOLDI & KOETZ, 2004; FERREIRA, 2000, MENDONÇA, 2002).

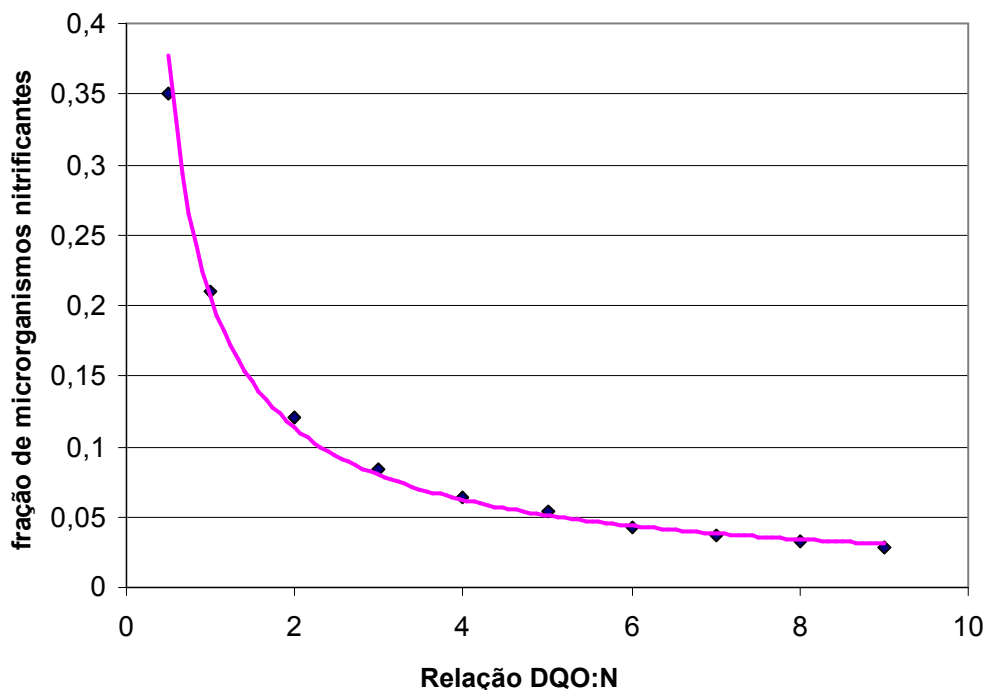


Figura 3.6. Relação entre a fração de microrganismos nitrificantes e a relação DQO:N (METCALF & EDDY, 1991).



Em condições normais são relatadas eficiências de nitrificação próximas a 85%. Ocorrendo eficiências menores fora das faixas adequadas de pH, OD e idade do lodo. O controle de pH é um dos fatores mais decisivos na eficácia do processo, devido às possíveis flutuações do teor de nitrogênio introduzido pelos efluentes, o que pode gerar variações de pH a ponto de causar a inibição do processo, enquanto os demais fatores apresentam respostas mais lenta e mais controlável (FERREIRA, 2000).

- **Desnitrificação**

O processo de desnitrificação é responsável pela remoção de nitrogênio, nas formas oxidadas de nitrato ou nitrito, por conversão a nitrogênio gasoso, através da oxidação da matéria orgânica. A matéria orgânica (fonte de carbono) funciona como doador de elétrons, enquanto nitrato e nitrito agem como aceitor de elétrons na cadeia respiratória. Biologicamente a desnitrificação ocorre em condições anóxicas, ausência de oxigênio dissolvido na forma molecular, associada à presença de nitratos (MENDONÇA, 2002; ISOLDI & KOETZ, 2004; FERREIRA, 2000).

As bactérias mais conhecidas para a realização da desnitrificação são as *Pseudomonas*, embora sejam conhecidas muitas bactérias heterotróficas anaeróbias ou facultativas, hábeis para realizar o processo em condições anóxicas, como *Achromobacter*, *Bacillus*, *Brevibacterium*, *Flavobacterium*, *Lactobacillus*, *Micrococcus*, *Proteus* e *Spirillum* (ISOLDI & KOETZ, 2004). Estas bactérias são heterotróficas capazes de reduzir o nitrato em duas etapas. A primeira onde ocorre a conversão do nitrato a nitrito e a segunda onde ocorre a produção do óxido nítrico, do óxido nitroso e do gás nitrogênio. Estas reações ocorrem de acordo com o esquema apresentado na Figura 3.7, onde também são apresentadas as enzimas que catalisam as reações.

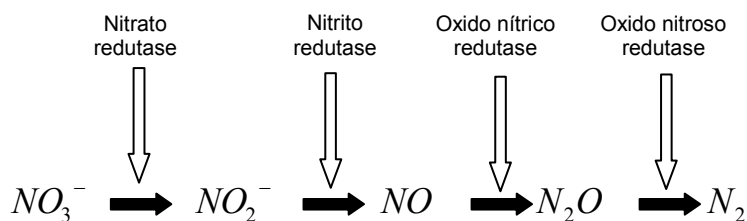


Figura 3.7. Desnitrificação esboço do caminho e das enzimas envolvidas (WRAGE *et al.*, 2001).

Os três últimos compostos apresentados na Figura 3.7 são gasosos e podem ser retirados para a atmosfera.

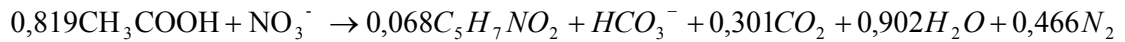
Os microrganismos oxidam um substrato orgânico (fonte de energia) e os equivalentes de redução produzidos são transferidos para o nitrato, que atua como aceitor final de elétrons na cadeia respiratória. (ISOLDI & KOETZ, 2004).

Para a ocorrência da desnitrificação é requerido baixo nível de oxigênio dissolvido (OD) disponível no meio, de tal forma que os microorganismos utilizem o oxigênio do  $\text{NO}_3^-$  e do  $\text{NO}_2^-$  para respiração. A presença de OD pode inibir completamente o processo de desnitrificação, nestas condições o metabolismo aeróbico dos microrganismos desnitrificantes é promovido, pois o uso de oxigênio livre como aceitor final de elétrons gera mais energia (aproximadamente 686 Kcal/mol de glicose) do que o uso do nitrato (aproximadamente 570 Kcal/mol de glicose) (FERREIRA, 2000; KRAUSE, 2006).

O doador de elétrons, matéria orgânica, necessário para a ocorrência da desnitrificação pode ser adicionado ao sistema ou estar disponível no afluente a ser tratado. Diversos compostos orgânicos podem ser utilizados como doadores de elétrons. Os mais conhecidos são metanol, etanol, acetato, glicose entre outros. A utilização de uma fonte externa de carbono implica no aumento dos custos de operação do sistema de tratamento. Por isso é interessante estudar a possibilidade de se utilizar uma fonte interna de carbono orgânico.

A relação carbono/nitrogênio utilizada na desnitrificação varia de acordo com a matéria orgânica utilizada. Ao se utilizar acetato como fonte de carbono, são necessários 0,819 moles de acetato/mol  $\text{NO}_3^-$ , ou seja 3,51g acetato/g N- $\text{NO}_3^-$  (3,74 g DQO:1 g N- $\text{NO}_3^-$ ) e há uma produção de 0,55g de

novas células (MATEJU *et al.*, 1992), a reação química, com a quantidade de células produzidas, é representada pela Equação 3.5.



Equação 3.5.

Ao se considerar uma fonte de elétrons complexa e o crescimento celular, o processo de desnitrificação é representado como na Equação 3.6 proposta por HENZE *et al.*, 1997.



Equação 3.6.

Percebe-se pela estequiometria apresentada na Equação 3.6 que para uma fonte de elétrons complexa, são necessários aproximadamente 2 moles de carbono oxidados para cada mol de nitrogênio reduzido. A relação em termos mássicos fica em torno de 4,5 g de DQO: 1 g N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>.

Independentemente da fonte de carbono orgânico, ao se aumentar a relação DQO:N do afluente aumenta-se a eficiência de desnitrificação, como pode ser observado na Figura 3.8, adaptada de ABELING & SEYFRIED (1992). Este gráfico refere-se apenas à remoção de nitrogênio pelo processo de desnitrificação, não apresentando a quantidade de DQO remanescente no sistema.

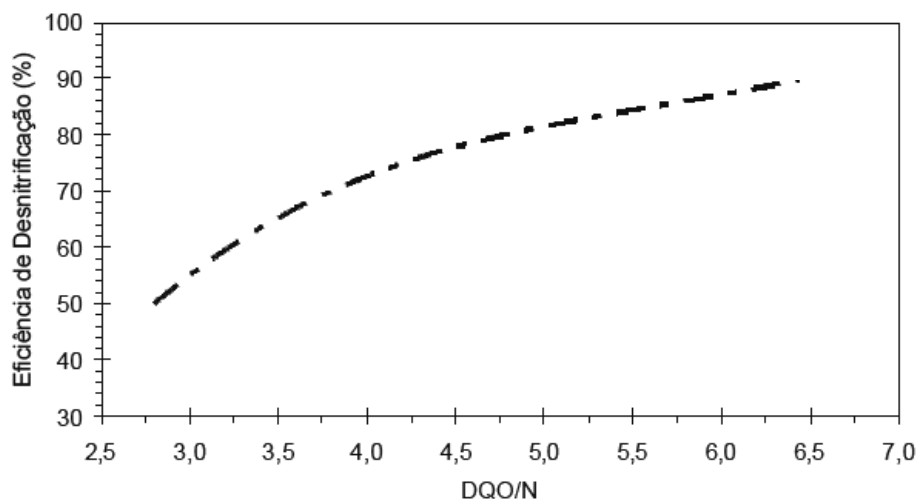


Figura 3.8. Eficiência da desnitrificação em função da relação DQO:N, para o processo via nitrato (ABELING & SEYFRIED, 1992).

- **Influência de inibidores sobre o metabolismo bacteriano da nitrificação e da desnitrificação**

Alguns compostos podem provocar inibição do processo de remoção de nitrogênio. Esta inibição pode ocorrer através da interferência com o metabolismo celular ou com as reações envolvidas nos processos. O resultado é a diminuição da capacidade metabólica da biomassa e conseqüente redução de eficiência do processo. (FERREIRA, 2000).

Qualquer que seja o mecanismo da inibição, é fundamental, quando isto ocorre que se estabeleça uma metodologia, para determinar as causas potenciais da inibição do sistema biológico.

Os microrganismos são suscetíveis a uma série de inibidores. Entre eles estão as substâncias orgânicas e inorgânicas, os próprios substratos e, para alguns processos, compostos como o oxigênio dissolvido.

As substâncias orgânicas que causam algum grau de inibição aos microrganismos e a concentração que gera 50% de inibição dos microrganismos, são: acetona, 2000 mg.L<sup>-1</sup>; dissulfeto de carbono, 38 mg.L<sup>-1</sup>; clorofórmio, 18 mg.L<sup>-1</sup>; etanol, 2400 mg.L<sup>-1</sup>; fenol, 5,6 mg.L<sup>-1</sup>; etileno diamina, 17 mg.L<sup>-1</sup>; hexametileno diamina, 85 mg.L<sup>-1</sup>; anilina, <1 mg.L<sup>-1</sup>; monoetanolamina, <200 mg.L<sup>-1</sup>. Estas substâncias são inibitórias, mas

devemos tomar cuidado, pois pode ocorrer a aclimação dos microrganismos e remover efetivamente o efeito inibitório destas substâncias.

Algumas substâncias inorgânicas, incluindo alguns metais, são inibitórias para os microrganismos. Os metais pesados, em concentrações da ordem de 10 a 20 mg.L<sup>-1</sup> podem ser bem tolerados pelas nitrificadoras devido a baixa concentração iônica destes materiais nas faixas de pH de 7,5 a 8,0. Os compostos inorgânicos potencialmente inibidores são: zinco, cianetos, percloratos, mercúrio, cromo, níquel, prata, cobalto, tiocianatos, azida de sódio, hidrazina, cromato de potássio, cádmio, arsênio trivalente, fluoretos, chumbo (FERREIRA, 2000).

Em alguns processos biológicos o próprio substrato utilizado pode ter um papel inibidor. Os organismos nitrificantes são sensíveis a certas formas de nitrogênio, como amônia não-ionizada ou amônia livre e ácido nitroso livre, acima de determinados limites de concentração.

A amônia livre é uma substância que se torna presente à medida que se eleva o pH. Esta substância é tóxica para os microrganismos da nitrificação, *Nitrobacter* e *Nitrosomonas*. Entretanto, o *Nitrobacter* é mais sensivelmente atingido, concentrações relativamente baixas são suficientes para promover sua inibição (ZDRADEK, 2005). Num pH de 7,0 e temperatura de 20° C em concentrações de amônia livre entre 10 – 150 mg.L<sup>-1</sup>, é iniciada a inibição do *Nitrosomonas*. Já para o *Nitrobacter* a faixa de concentração é de 0,1 – 1,0 mg.L<sup>-1</sup>. Sendo a forma de amônia livre fortemente dependente do pH e temperatura, a faixa na qual ocorre a inibição destas bactérias pelas respectivas formas ionizadas, é: 1000 mg N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>.L<sup>-1</sup> para as *Nitrosomonas* e 20 mg N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>.L<sup>-1</sup> para as *Nitrobacter*.

O intermediário da nitrificação ácido nitroso afeta intensamente o sistema biológico que promove a nitrificação. Para valores de pH entre 7 e 8 a porcentagem de ácido nitroso é praticamente nula. Entretanto, para valores inferiores a 7 e, em particular, para valores abaixo de 6, esta concentração aumenta, o que provoca grande inibição (ZDRADEK, 2005). O ácido nitroso livre inicia a inibição das *Nitrossomonas* e *Nitrobacter* na faixa de concentração de 0,22 - 2,8 mg.L<sup>-1</sup>. As concentrações do ácido nitroso livre são diretamente dependentes do pH e da temperatura, e das respectivas concentrações, tanto da parcela livre como a ionizada, de nitrito. (FERREIRA, 2002)

O oxigênio dissolvido pode ser um inibidor para o processo de desnitrificação. O óxido nitroso ( $\text{N}_2\text{O}$ ) é um regulador intermediário da desnitrificação. Este composto é formado através da ação da enzima óxido nítrico redutase. Se há oxigênio dissolvido presente no meio, ocorre a inibição da enzima óxido nítrico redutase, impedindo a ocorrência do processo. Esta inibição é maior do que a de outras enzimas redutases da desnitrificação. Por este motivo, em altas concentrações de  $\text{O}_2$ , a redução do  $\text{NO}_3^-$  não ocorre (WRAGE, 2001).

### 3.5.2 Novas propostas de processos na remoção de nitrogênio

Os novos processos, de uma forma geral, buscam realizar a eliminação de nitrogênio utilizando o nitrito como aceptor de elétrons e não o nitrato. Para se ter nitrito disponível é necessário realizar uma nitrificação parcial, em que a subsequente oxidação do nitrito seja impedida.

A oxidação do nitrito a nitrato pode ser impedida por pelo menos três maneiras:

- Empregando a diferença da energia de ativação entre a oxidação da amônia e a oxidação do nitrito ( $68 \text{ kJ mol}^{-1}$  e  $44 \text{ kJ mol}^{-1}$ , respectivamente). A elevada energia de ativação da oxidação da amônia faz com que este processo seja mais dependente da temperatura ocorrendo com maior facilidade em temperaturas mais elevadas. (SCHMIDT *et al*, 2003).
- As bactérias oxidadoras de nitrito são mais sensíveis a baixas concentrações de oxigênio que as oxidadoras de amônio; limitando a concentração de oxigênio dissolvido pode-se causar a inibição do *Nitrobacter* e promover o acúmulo de nitrito no sistema (SCHMIDT *et al*, 2003).
- A amônia livre, substância presente à medida que se eleva o pH, exerce efeito inibitório tanto para o *Nitrobacter* quanto para o *Nitrosomonas*. Entretanto, o *Nitrobacter* é mais sensivelmente atingido. Concentrações relativamente baixas são suficientes para promover sua inibição (ZDRADEK, 2005).

Os sistemas de nitrificação onde íon amônio é parcialmente convertido a nitrito (prevenindo a formação de nitrato) têm surgido como possibilidade de associação à desnitrificação autotrófica por oxidação anaeróbia do amônio, possibilitando uma economia significativa de oxigênio (energia) e de fonte externa de carbono em relação ao processo convencional (KIELING, 2004).

A realização deste processo implica em altas concentrações de nitrito no meio e por isso, devido a sua toxicidade, precauções especiais devem ser tomadas, de modo a minimizar o risco de perdas de nitrito para o ambiente.

### **3.5.2.1 SHARON**

O processo SHARON (Single reactor system for High Ammonium Removal Over Nitrite) propõe a eliminação do nitrogênio em um único reator via nitrito. Esta é uma técnica empregada para a realização do pré-tratamento de efluentes com altas cargas de nitrogênio amoniacal (SCHIMIDELL & SPILLER, 2005).

Este processo é empregado para tratamento biológico de efluentes com altas cargas de nitrogênio amoniacal, as quais consumiriam uma quantidade excessiva de oxigênio para realizar o processo completo da nitrificação. Funciona como um pré-tratamento capaz de produzir um efluente com quantidades reduzidas de amônio (ZDRADEK, 2005).

O processo SHARON é realizado em temperaturas na faixa de 35 a 40 °C e pH entre 7 e 8. A realização do processo baseia-se na seleção de linhagens de bactérias oxidadoras de amônia a partir de um lodo nitrificante. As células oxidadoras de nitrito possuem uma velocidade de crescimento inferior às oxidadoras de amônio, quando submetidas a temperaturas relativamente altas. Trabalhando-se em reator contínuo com um tempo de retenção hidráulico maior do que a velocidade de crescimento dos oxidadores de nitrito (*Nitrobacter*) e menor do que dos oxidadores de amônia, promove-se a lavagem das bactérias oxidadoras de nitrito do reator, como mostrado na Figura 3.9 (ZDRADEK, 2005; VERSTRAETE & PHILIPS, 1998).

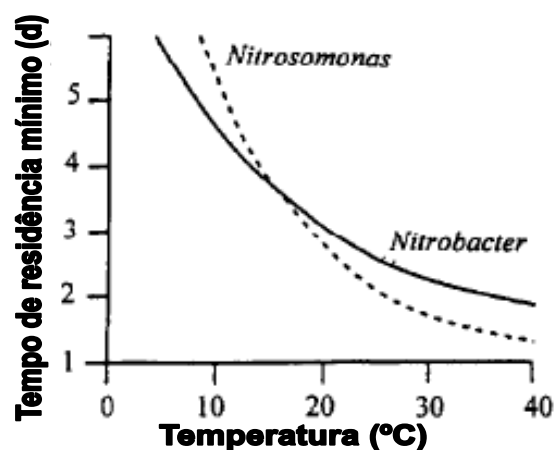


Figura 3.9. Taxa de crescimento das *Nitrosomonas* e *Nitrobacter* em função da temperatura e tempo de residência (VERSTRAETE & PHILIPS, 1998).

Pela imposição de aeração intermitente, a desnitrificação e o concomitante controle do pH são possíveis, como observado na Figura 3.10. Nos períodos aerados ocorreria um decréscimo do pH e a formação do nitrito. Já nos períodos anóxicos com adição de uma fonte externa de carbono ocorreria a passagem do nitrito a nitrogênio gasoso, de forma a elevar o pH (VERSTRAETE & PHILIPS, 1998).

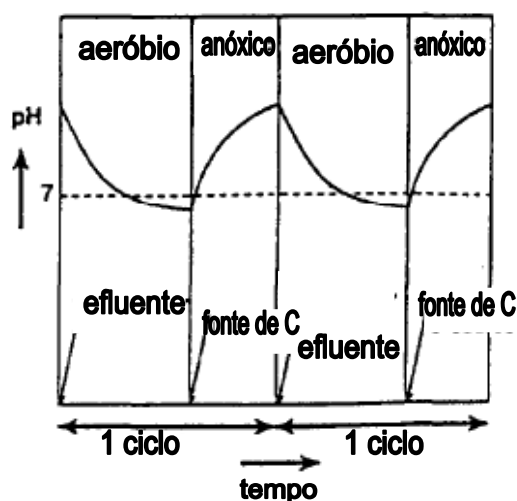
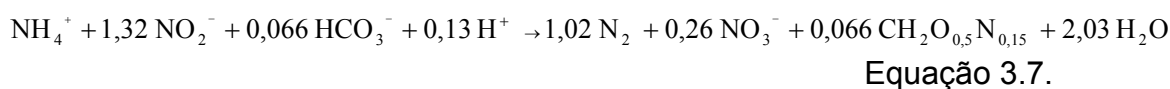


Figura 3.10. Controle do pH através da aeração intermitente (VERSTRAETE & PHILIPS, 1998).



### 3.5.2.2 ANAMMOX

No processo ANAMMOX (Anaerobic Ammonium Oxidation), ocorre a oxidação anaeróbia do amônio, via microrganismos específicos que oxidam o íon amônio ( $\text{NH}_4^+$ ) diretamente a nitrogênio gasoso ( $\text{N}_2$ ), sendo o nitrito ( $\text{NO}_2^-$ ) o acceptor de elétrons. A estequiometria da oxidação anaeróbia do íon amônio está demonstrada na Equação 3.7 (JETTEN *et al*, 1999).



Este processo autotrófico permite que mais de 50% do oxigênio seja preservado, além do fato de que não é necessária uma fonte externa de carbono orgânico e por isso o rendimento da biomassa é muito pequeno. Conseqüentemente pouco lodo é produzido. (JIANLONG & JING, 2005)

Os detalhes bioquímicos do processo ainda estão sob investigação, mas a rota metabólica apresentada na Figura 3.11, utilizada como esboço, indica que em uma primeira etapa amônio é oxidado pela hidroxilamina para formar hidrazina, importante composto intermediário. Então, os equivalentes de redução derivados de  $\text{NH}_4^+$  reduzem o nitrito para regenerar a hidroxilamina e formar  $\text{N}_2$ . Parte do  $\text{NO}_2^-$  é levado a  $\text{NO}_3^-$ , o que geraria equivalentes de redução para fixação do  $\text{CO}_2$  e conseqüente crescimento da biomassa (KIELING, 2004; VERSTRAETE & PHILIPS, 1998).

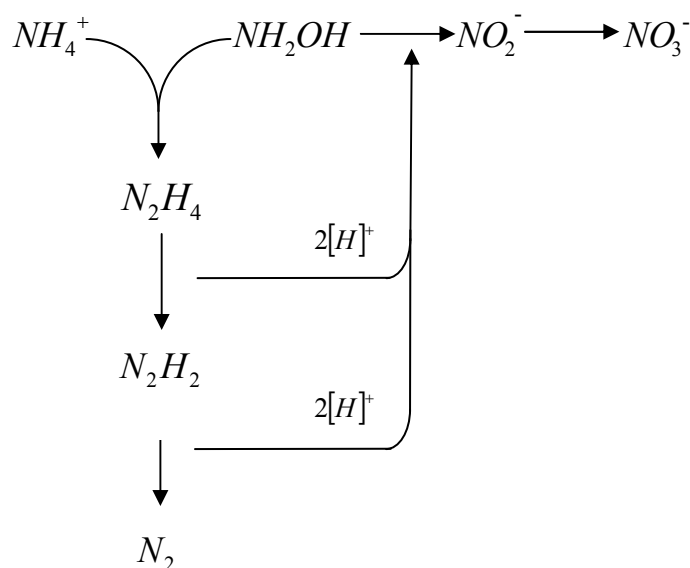


Figura 3.11. Possível caminho para o processo ANAMMOX (VERSTRAETE & PHILIPS, 1998).

Concentrações de nitrito acima de 20mM, podem inibir o processo, embora concentrações maiores que 10mM já possam ser desfavoráveis. (KIELING, 2004). Sabe-se que as bactérias ANAMMOX são reversivelmente inibidas por oxigênio dissolvido e irreversivelmente inibidas por nitrito e fosfato.

Este processo é mediado por um grupo de bactérias planctomyces, duas das quais são: *Candidatus Brocadia ANAMMOXidans* e *Candidatus Kuenenia stuttgartiensis* (SCHMIDT *et al*, 2003). As bactérias de ANAMMOX são Gram-negativas com uma morfologia não usual apresentando uma coloração avermelhada. São extremamente difíceis de isolar-se. Nenhuma cultura pura foi obtida. Obtiveram-se apenas culturas altamente enriquecidas.

O catabolismo do ANAMMOX é localizado ao menos em parte num compartimento limitado por uma membrana intra-citoplasmática, conhecida como anammoxosomo, local onde se acredita que o processo ANAMMOX ocorre, a ultraestrutura da bactéria ANAMMOX é apresentada na Figura 3.12 (SCHMIDT *et al*, 2003).

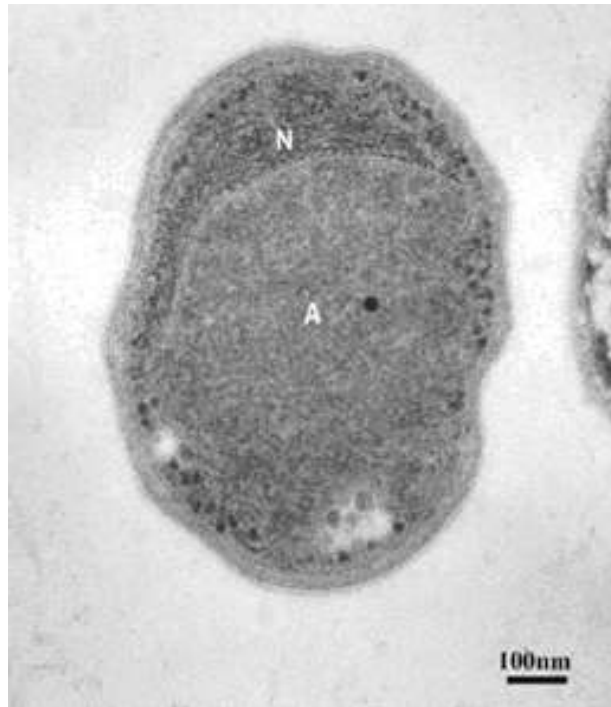


Figura 3.12. Ultraestrutura da bactéria ANAMMOX, obtida através de microscopia eletrônica de varredura. A, anammoxossomo; N, nucleóide bacteriano. Fonte: SCHMIDT *et al* (2003).

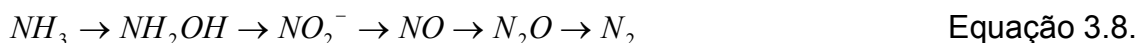
As vantagens do processo ANAMMOX sobre a tradicional combinação de nitrificação e desnitrificação para tratamento de efluentes são: a menor demanda de oxigênio, utilizada pelas nitrificantes para oxidação parcial do amônio a nitrito, e nenhum requerimento de fonte externa de carbono, pois o processo é autotrófico. A desvantagem estaria relacionada à baixa velocidade de crescimento das bactérias ANAMMOX, pequena produção de lodo, uma vez que o tempo estimado de duplicação é de 11 dias, o que prolongaria o “start-up” do processo.

Processos de nitrificação realizados com biomassa aderida na forma de biofilmes podem apresentar algum metabolismo ANAMMOX, devido a particularidades dos biofilmes que podem fornecer condições para que o processo ocorra em seu interior.

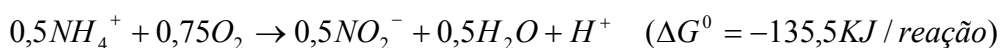
### 3.5.2.3 OLAND

O processo OLAND (“Oxygen Limited Autotrophic Nitrification Denitrification”) é descrito como um processo autotrófico de nitrificação e desnitrificação em condições de oxigênio limitado. Este processo é realizado em uma única etapa.

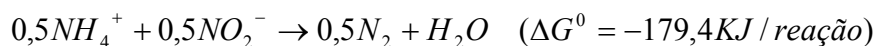
Presume-se que a remoção do nitrogênio no sistema de OLAND ocorre através da oxidação do  $\text{NH}_4^+$  à  $\text{N}_2$  com  $\text{NO}_2^-$  como aceptor de elétrons. Na Equação 3.8 está demonstrado o caminho metabólico para a realização desta conversão.



Neste processo o ponto fundamental é a disponibilidade de oxigênio, fornecendo ao processo apenas a quantidade estequiométrica, de forma a permitir que a nitrificação prossiga apenas até o nitrito e devido a escassez de elétrons o nitrito formado seja consumido para a oxidação do restante do amônio. Obviamente, a limitação de oxigênio significa o fornecimento, ou a transferência de oxigênio, de forma a permitir uma drástica redução na velocidade específica de respiração das células. As Equações 3.9, 3.10 e 3.11 explicam a possibilidade de realização do processo OLAND (VERSTRAETE & PHILIPS, 1998):

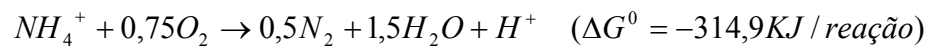


Equação 3.9.



Equação 3.10.

Equação Global:



Equação 3.11.

As enzimas requeridas para realizar a desnitrificação por bactérias nitrificantes são essencialmente as mesmas responsáveis pela oxidação do  $NH_3$  e desnitrificação, Figura 3.13. (WRAGE *et al.*, 2001).

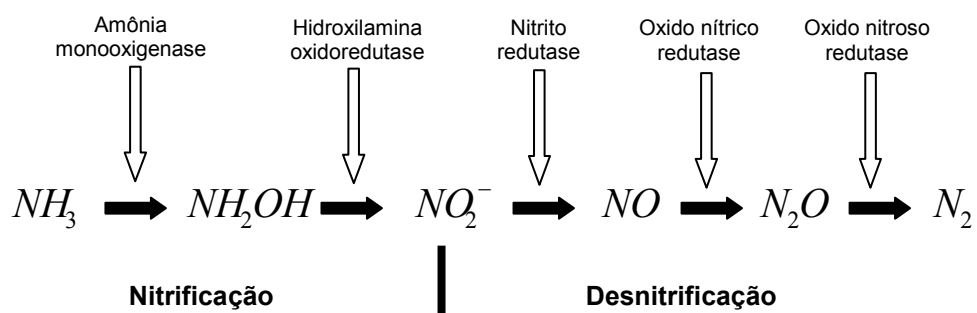


Figura 3.13. Enzimas envolvidas na realização do processo OLAND (WRAGE *et al.*, 2001).

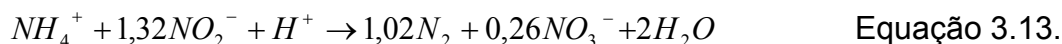
A aplicação deste processo é ainda limitada na prática devido à capacidade de remoção de nitrogênio extremamente baixa, isto é, menos de  $2mgN.(gSSV.dia)^{-1}$ , e às incertezas a respeito de quais as circunstâncias operacionais que permitiriam o controle do processo. O inóculo do lodo nitrificante cresce rapidamente, em grandes quantidades, e pode ser facilmente produzido a partir de um reator de lodos ativados, esse inóculo pode ser usado no sistema OLAND diretamente, sem uma aclimação anterior (VERSTRAETE & KUAI, 1998).

Como vantagens o processo OLAND consome 63% menos oxigênio (energia) e não consome agente redutor (carbono orgânico biodegradável) quando comparado ao processo convencional de nitrificação e desnitrificação e tem, conseqüentemente, um custo de operação mais baixo. Além de que, a oxidação direta de amônio a nitrogênio gasoso pode ser alcançada em uma única fase (VERSTRAETE & KUAI, 1998).

### 3.5.2.4 CANON

CANON é um acrônimo para Completely Autotrophic Nitrogen Removal Over Nitrite (remoção de nitrogênio completamente autotrófica com excesso de nitrito). O processo é baseado na combinação da nitrificação parcial e do processo ANAMMOX em um único reator aerado (SCHMIDT *et al*, 2003).

No processo CANON, amônio é parcialmente convertido a nitrito por microrganismos aeróbios oxidadores de amônio sob condições de oxigênio limitado e, subseqüentemente, bactérias ANAMMOX convertem o nitrito produzido junto com parte do amônio remanescente a nitrogênio gasoso e pequena quantidade de nitrato é formada conforme as Equações 3.12 e 3.13 (KIELING, 2004).



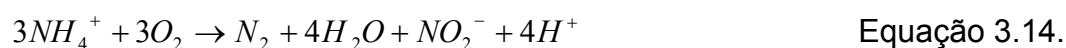
Considerando que bactérias ANAMMOX são reversivelmente inibidas por baixas concentrações de oxigênio (0,5% da saturação do ar), para que o processo CANON possa ocorrer em um único reator, a oxidação aeróbia do amônio deve remover todo o oxigênio do líquido. Para tanto, o fluxo de entrada de amônio no reator deve ser mantido acima do fluxo de entrada de oxigênio (KIELING, 2004).

Os microrganismos nitrificantes oxidam a amônia a nitrito, consomem oxigênio e assim criam condições anóxicas necessárias para que o processo ANAMMOX ocorra. CANON tem sido testado extensivamente em escala laboratorial. A carga volumétrica aplicada é mais baixa do que a aplicada ao ANAMMOX. Contudo, como somente um reator é requerido, a economia pôde ser vantajosa quando a carga diária de amônio é baixa (SCHMIDT *et al*, 2003).

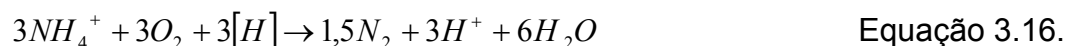
### 3.5.2.5 Processo NO<sub>x</sub> – utilização de óxidos de nitrogênio

Pela adição de óxidos de nitrogênio (NO<sub>x</sub>), pode-se controlar e estimular a atividade de desnitrificação das bactérias *Nitrosomonas*, oferecendo-se novas possibilidades para o tratamento de águas residuais. Na presença de NO<sub>x</sub> (NO e/ou NO<sub>2</sub>) os microrganismos nitrificam e desnitrificam simultaneamente, mesmo sob condições inteiramente óxicas com N<sub>2</sub> como o produto principal.

Neste processo apenas aproximadamente 40% da carga de amônia é convertida a nitrito. Também ocorre uma demanda de oxigênio 50% mais baixa na etapa de nitrificação (desde que o nitrito seja usado como o acceptor final de elétrons), em consequência a etapa de desnitrificação consome menos DQO. (SCHMIDT *et al*, 2003). As conversões do nitrogênio influenciadas por óxidos de nitrogênio encontram-se nas Equações 3.14, 3.15 e 3.16..



Equação global:



Onde [H] representa os equivalentes reduzidos (por exemplo, fornecido por uma fonte externa de carbono). Estes resultados podem variar dependendo da composição do efluente.

NO<sub>x</sub> (NO e/ou NO<sub>2</sub>) é o sinal regulatório que induz a atividade de desnitrificação dos oxidadores de amônia. É adicionado somente em quantidades traço (relação NH<sub>4</sub><sup>+</sup>/NO<sub>2</sub> de aproximadamente 1000/1 a 5000/1). Como uma consequência, aproximadamente 50% dos equivalentes reduzidos [H] são transferidos ao nitrito, que é o acceptor final de elétrons, em vez do oxigênio. Consequentemente, o consumo do oxigênio no processo é reduzido (SCHMIDT *et al*, 2003).

Este novo método para a remoção de nitrogênio permite um aumento do desempenho assim como uma diminuição dos custos do processo e oferece a possibilidade de ser integrado em plantas de tratamento já existentes com mínimo investimento e esforços técnicos.

Os processos esboçados oferecem um conjunto de oportunidades no campo da remoção biológica de nitrogênio. Não há um processo que seja melhor que o outro. Quando se trata de tratamento de efluentes deve-se avaliar qual o processo mais apropriado para a aplicação específica desejada. Muitas vezes a utilização de uma combinação entre diferentes processos pode ser vantajosa.



## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 ÁGUA RESIDUÁRIA DA SUINOCULTURA

Para a realização dos experimentos utilizou-se a água residuária proveniente do efluente do floccodecantador da estação experimental da Embrapa Suínos e Aves. Este floccodecantador recebia os dejetos de suínos “in natura”, após uma breve equalização e aditivação com uma mistura de agentes coagulantes e floculantes de origem orgânica, conforme demonstrado na Figura 4.1 (KUNZ, *et al.* 2006).

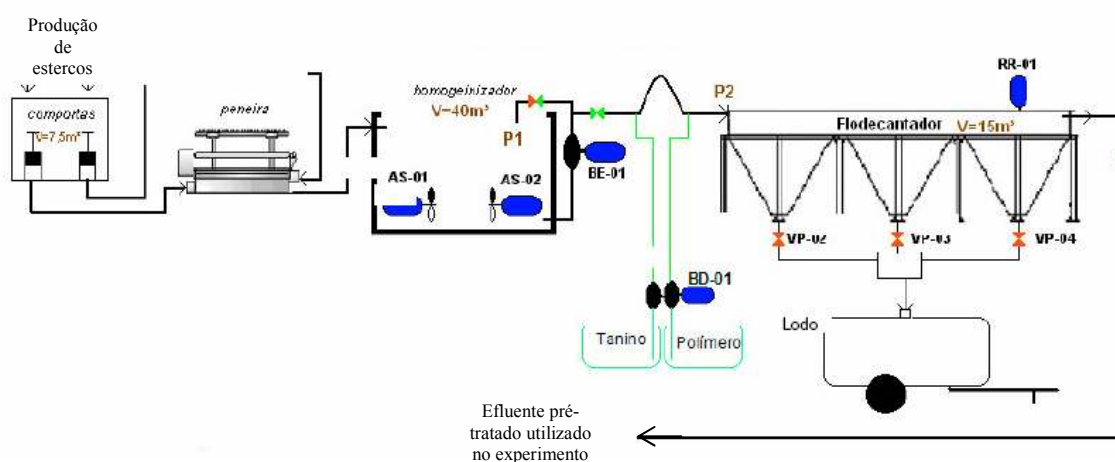


Figura 4.1. Processamento do efluente utilizado para a realização do experimento (KUNZ, *et al.* 2006).

Para a realização dos experimentos foram utilizados três lotes de efluentes de dejetos de suínos. O primeiro lote foi utilizado para operar os reatores até a etapa em que o efluente sintético foi substituído completamente pelo efluente real diluído 4 vezes. O segundo lote foi utilizado durante o período em que o efluente teve a diluição diminuída até a diluição de 2 vezes. O terceiro lote foi utilizado até o término do experimento, na diluição de 2 vezes. Cada lote era composto por 100 litros de efluente in natura, a cada coleta todo o lote de efluente era homogeneizado e separado em frascos de 2 litros, para

então ser armazenado em congelador a -5 °C. As características destes efluentes encontram-se descritas na Tabela 4.1.

Para a utilização, após o descongelamento deixava-se decantar e separava-se a fração sobrenadante, descartando-se o precipitado do fundo do frasco. Para o primeiro lote o sobrenadante era então diluído na proporção de 1,25 partes de água residuária para 3,75 de água destilada, diluição de 4 vezes. Já o segundo lote de efluente foi utilizado nas proporções de 1,75; 1,66 e 2,5 partes de água residuária para 3,75; 3,33 e 2,5 de água destilada respectivamente, diluições de 4, 3 e 2 vezes, as diluições foram alteradas de acordo com a estabilização do reator após cada uma das mudanças da solução de alimentação. O terceiro lote de efluente real foi utilizado diluído 2 vezes, na proporção de 1 parte de água residuária para 1 parte de água destilada. A concentração final da solução de alimentação era ligeiramente variável, e monitorada ao longo do experimento. Seus valores serão apresentados em conjunto com os resultados.

Tabela 4.1. Características do efluente do decantador primário da estação de tratamento da Embrapa Suínos e Aves.

Componentes	Concentração	Concentração	Concentração
	Lote 1	Lote 2	Lote 3
	(mg.L <sup>-1</sup> )	(mg.L <sup>-1</sup> )	(mg.L <sup>-1</sup> )
N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	1200	800	600
N-NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	***	***	***
N-NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	***	***	***
DQO	8700	3100	3600
	pH = 7,6	pH = 7,65	pH = 7,6

\*\*\* não detectado.

## 4.2 INOCULAÇÃO

Para partida dos reatores utilizou-se material biológico coletado do reator de lodos ativados da unidade de tratamento de dejetos da Embrapa Suínos e Aves, localizada em Concórdia – SC. Para a caracterização do

inóculo realizaram-se ensaios de atividade nitrificante, desnitrificante e metanogênica. Em ambos os reatores foram inoculados 0,8 L de uma suspensão com  $2,435 \text{ gSSV.L}^{-1}$ , totalizando  $1,948 \text{ gSSV. reator}^{-1}$ .

#### 4.3 SISTEMA OPERACIONAL

Foram projetados dois reatores, um onde se estabeleceu o processo de nitrificação e no outro o processo de desnitrificação.

O Reator Nitrificante (RN), apresentado na Figura 4.2, constituiu-se de um reator do tipo leito móvel, de formato cilíndrico, com diâmetro de 7 cm e com 28 cm de altura, totalizando um volume útil de 1L, com um anteparo a 20 cm do fundo, sob o qual se colocou 250 peças do material suporte AMB BIO MEDIA®, com  $500 \text{ m}^2/\text{m}^3$  de superfície específica. Este reator operou com aeração submersa e com alimentação contínuas realizadas pelo fundo. Ao longo do reator havia 4 pontos de inspeção, a 4, 7, 10 e 17 cm do fundo. O sistema de aquecimento utilizado constituiu-se de mangueiras que circulavam todo o reator, por onde se passou água à  $30^\circ\text{C}$ .



Figura 4.2. Reator Nitrificante.

Para a alimentação durante o período em que os reatores estavam separados utilizou-se uma bomba peristáltica e um temporizador. Operou-se com uma vazão de alimentação de  $200 \text{ mL} \cdot (\text{dia})^{-1}$ , inicialmente, e de  $500 \text{ mL} \cdot (\text{dia})^{-1}$  após 110 dias de operação.

O Reator Desnitrificante (RD), Figura 4.3, constituiu-se de um reator híbrido de fluxo ascendente com manta de lodo e filtro biológico, de formato cilíndrico, com diâmetro de 8 cm e com 22 cm de altura, totalizando um volume útil de 1L, com um anteparo a 15,5 cm do fundo, onde foram colocadas 134 peças do material suporte AMB BIO MEDIA®. Este reator operou em anóxicas com fluxo contínuo e ascendente. Ao longo do reator havia 3 pontos de inspeção, a 1, 7,5 e 13,5 cm, sendo a parte superior deste reator lacrada e com uma saída para o gás produzido. Operou-se um sistema de aquecimento constituído por mangueiras que circulavam todo o reator, por onde se passou água à  $30^\circ\text{C}$ .



Figura 4.3. Reator desnitrificante.

Para a alimentação utilizou-se uma bomba peristáltica e um temporizador. O reator foi operado com uma vazão de alimentação de 200 mL.dia<sup>-1</sup>, inicialmente, e de 500 mL.dia<sup>-1</sup> após 70 dias, operando desta maneira inclusive durante o período em que os reatores estiveram unidos.

A Figura 4.4 apresenta um desenho esquemático e uma foto do sistema utilizado quando os reatores foram unidos.

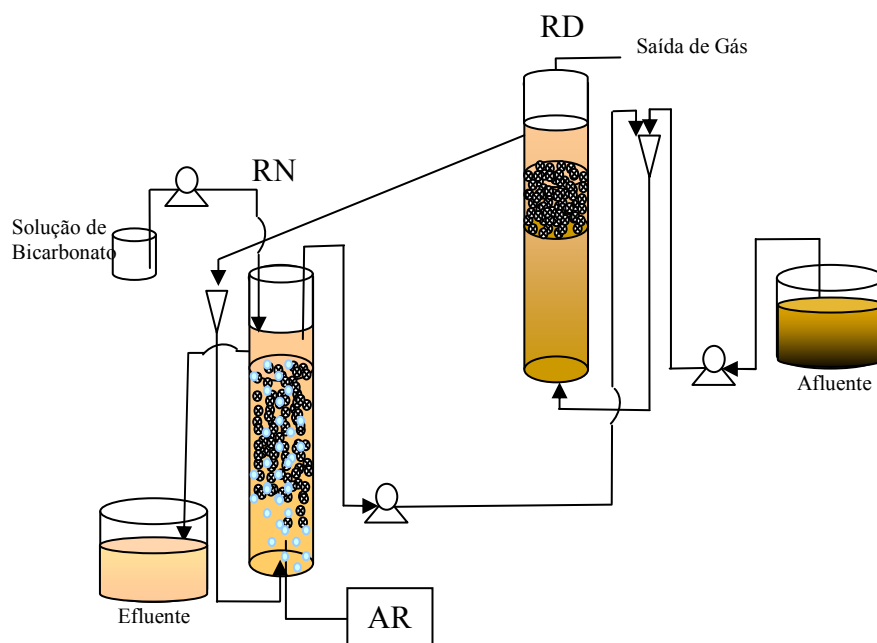


Figura 4.4. Desenho esquemático e foto do sistema utilizado para os reatores unidos.

#### 4.4 PARTIDA E OPERAÇÃO

Na partida os reatores foram alimentados separadamente, com substrato sintético, com a finalidade de se estabelecer as floras nitrificante e desnitrificante nos reatores RN e RD, respectivamente.

Para a alimentação do RN, durante a primeira parte dos experimentos (reatores separados), realizou-se a alimentação com solução autotrófica, seguindo a sugestão de CAMPOS *et al* (1999). As Tabelas 4.2 a 4.4 apresentam as composições químicas do meio sintético utilizado, onde a relação entre as soluções A e B foi de 8:1. A concentração de íon amônio utilizado durante a primeira parte dos experimentos foi de 500 mg.L<sup>-1</sup>. As concentrações de cada um dos outros componentes do meio nutriente variaram proporcionalmente a este valor, de acordo com as concentrações apresentadas nas Tabelas 4.2 a 4.3. As concentrações e cargas para cada uma das fases de operação do RN durante o período em que os reatores estiveram separados estão descritas na Tabela 4.4.

Tabela 4.2. Composição de nutrientes do meio sintético, solução A e solução B.

Solução A	
Componentes	Concentração (mg.L <sup>-1</sup> )
NH <sub>4</sub> Cl	850
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1047
MgSO <sub>4</sub>	53
KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	222
NaCl	889
NaHCO <sub>3</sub>	4444
Solução de Micronutrientes	0,5 mL.L <sup>-1</sup>
Solução B	
Componentes	Concentração (mg.L <sup>-1</sup> )
NaHCO <sub>3</sub>	40

Fonte: CAMPOS *et al*. (1999).

Tabela 4.3. Composição da solução de micronutrientes; o pH desta solução foi ajustado em 6,0 com KOH.

Componentes	Concentração (mg.L <sup>-1</sup> )
EDTA	50000
(NH <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> Mo <sub>7</sub> O <sub>24</sub>	1036
MnCl <sub>2</sub>	3220
ZnSO <sub>4</sub>	12354
CaCl <sub>2</sub>	5540
CoCl <sub>2</sub>	880
CuSO <sub>4</sub>	1004

Fonte: CAMPOS *et al.* (1999).

Tabela 4.4. concentrações e cargas para cada uma das fases de operação do RN.

Fase	Concentração de Amônio mg N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> .L <sup>-1</sup>	Carga de N mg N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> .(L.dia) <sup>-1</sup>
I	500	125
II	500	250

Para a alimentação do reator RD, durante o período em que os reatores estiveram separados, a composição do meio seguiu a sugestão de WANG, *et al.* (1995), como descrito nas Tabelas 4.5 e 4.6. Além destas soluções o meio continha 0,1 g.L<sup>-1</sup> de extrato de levedura, uma fonte de carbono (acetato de sódio) e uma de Nitrogênio (nitrato de sódio), utilizadas como apresentado na Tabela 4.7. Durante esta etapa do trabalho pretendia-se utilizar a relação DQO:N de 3,5 mg DQO para 1 mg N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, pois durante esta etapa o reator estava operando somente com efluente sintético e por este motivo dever-se-ia seguir a relação estequiométrica proposta por MATEJU *et al.* (1992). As variações nesta relação estão relacionadas a erros no preparo da solução de alimentação.

Tabela 4.5. Composição da solução de micronutrientes do meio sintético para a desnitrificação.

Componentes	Concentração (g.L <sup>-1</sup> )
KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	2,90
MgSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O	0,10
CaCl <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O	0,17
NaCl	5,00

Fonte: WANG *et al.* (1995).

Tabela 4.6. Composição da solução de traços de metais do meio sintético para a desnitrificação.

Componentes	Concentração (g.L <sup>-1</sup> )
MnSO <sub>4</sub>	0,005
CuSO <sub>4</sub>	0,005
FeCl <sub>3</sub>	0,005
NaMoO <sub>4</sub>	0,005

Fonte: WANG *et al.* (1995).

Tabela 4.7. Concentração média de DQO e N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup> para o RD em cada Etapa de operação enquanto os reatores estiveram separados

Fase	DQO mg O <sub>2</sub> .L <sup>-1</sup>	Carga de DQO mg O <sub>2</sub> .(L.dia) <sup>-1</sup>	Nitrato mg N-NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> .L <sup>-1</sup>	Carga de N mg N-NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> .(L.dia) <sup>-1</sup>
I	1000	250	250	70
II	0	-	0	-
III	300	150	50	25
IV	600	300	100	50
V	1000	600	200	100
VI	2000	1000	300	150



Após um período de 127 dias os reatores RN e RD foram unidos, aplicando-se uma razão de reciclo de 3,5:1 (v/v), utilizou-se esta razão pois para bomba peristáltica utilizada esta era a menor vazão controlável. A alimentação do sistema foi realizada com solução de substrato sintético igual à descrita para o RN, acrescida de DQO na razão de 5 mgDQO para 1 mg N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>. Utilizou-se esta relação porque durante esta nova fase de operação o efluente sintético seria substituído por efluente real, tendo assim uma fonte de carbono complexa. Portanto utilizou-se uma relação estequiométrica entre a apresentada por HENZE *et al.* (1997) de 4,5 mgDQO:1mgN-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, e a presente no efluente real de 7,25mgDQO:1mgN-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, isto considerando que todo o íon amônio seria convertido a nitrato. A vazão utilizada no sistema foi de 500 mL.dia<sup>-1</sup>.

Após o estabelecimento do processo de nitrificação e desnitrificação conjuntas, a alimentação sintética foi gradativamente substituída por alimentação com efluente real diluído 4 vezes. Esta mudança foi realizada substituindo-se o substrato sintético pelo substrato real na proporção de 100% efluente sintético; 66,6% efluente sintético e 33,3% efluente real; 33,3% efluente sintético e 66,6% efluente real e finalmente 100% efluente real. Após a substituição total do efluente sintético pelo efluente real diluído 4 vezes, passou-se a alterar a diluição desta solução, até a utilização de efluente real diluído 2 vezes.

Para um melhor entendimento, o período total do experimento foi dividido em etapas, em função das características da alimentação. As características da solução de alimentação para cada Etapa estão descritas na Tabela 4.8. As cargas aplicadas aos reatores durante todo este período estão apresentadas na Tabela 4.9.

Tabela 4.8. Características da solução de alimentação para cada Etapa de operação enquanto os reatores estiveram unidos.

Etapa	Período (dias)	Concentração média de N (mg N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> .L <sup>-1</sup> )	Concentração média de DQO (mg O <sub>2</sub> . L <sup>-1</sup> )	Proporção entre efluente sintético e real	pH de alimentação
I	1-21	480	2250	100% efluente sintético	7,5
II	21-56	220	1038	100% efluente sintético	6,0
III	57-84	250	1000	66,6% efluente sintético + 33,3% efluente real	5,8
IV	85-127	260	1125	33,3% efluente sintético + 66,6% efluente real	6,0
V	128-216	280	2125	100% efluente real	6,0
VI	217-253	192	932	100% efluente real	6,0
VII	254-263	286	1012	100% efluente real	6,0
VIII	264-283	323	1566	100% efluente real	6,0

Tabela 4.9. Cargas médias aplicadas aos reatores durante o período em que os reatores estiveram unidos.

Etapa	Período (dias)	Carga de N mg N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> .(L.dia) <sup>-1</sup>	Carga de DQO mg O <sub>2</sub> .(L.dia) <sup>-1</sup>
I	1-21	250	1100
II	21-56	125	500
III	57-84	125	500
IV	85-127	125	500
V	128-216	150	1100
VI	217-253	100	470
VII	254-263	150	500
VIII	264-283	150	850

Nas Etapas de I a V o efluente real foi diluído 4 vezes. Na Etapa VI a diluição empregada foi de 3 vezes, na VII de 2 vezes. Durante todo este período do experimento a temperatura dos reatores foi mantida próxima à 30°C. O TRH utilizado foi de 2 dias.

#### 4.5 MONITORAMENTO DOS REATORES

O acompanhamento dos reatores foi realizado mediante análises físico-químicas de entrada e de saída. As análises efetuadas da saída dos reatores, bem como a frequência em que as mesmas foram realizadas, estão apresentadas na Tabela 4.10.

Tabela 4.10. Frequência do acompanhamento analítico dos reatores.

Análise	Frequência durante a operação com os reatores separados	Frequência durante a operação com os reatores unidos
pH	Diariamente	Diariamente
$\text{NH}_4^+$ , $\text{NO}_3^-$	3 vezes por semana	Diariamente
$\text{NO}_2^+$	3 vezes por semana	Diariamente
DQO	3 vezes por semana somente para o RD	Diariamente
SST/SSV	Na partida do reator	----

Caracterizou-se físico-quimicamente as soluções de alimentação utilizadas durante o período em que os reatores estiveram separados, mediante a análise de  $\text{NH}_4^+$  e pH para o RN e de DQO, pH e  $\text{NO}_3^-$  para o RD. Após a união dos reatores realizaram-se análises de DQO, pH e  $\text{NH}_4^+$  da solução de alimentação.

## 4.6 Técnicas Analíticas

- **Determinação de DQO**

A análise de DQO (demanda química de oxigênio) foi realizada segundo procedimento descrito no Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (APHA, AWWA, WEF, 1995). O procedimento baseia-se na digestão ácida de uma amostra, na presença de dicromato de potássio em sistema de refluxo fechado, realizada em um digestor a 150°C por duas horas.

Para a realização desta análise utiliza-se: solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrado adicionado de  $\text{AgSO}_4$ , uma solução digestora composta por  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrado, dicromato de potássio,  $\text{AgSO}_4$  e água destilada.

Para a determinação coloca-se 2,5mL de amostra, 3,5mL de solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e 1,5mL de solução digestora em uma cubeta apropriada, e realiza-se a digestão, sendo efetuada a leitura da absorbância em espectrofotômetro a 600nm após o resfriamento da amostra. A concentração de DQO é determinada a partir de uma curva padrão obtida com solução de biftalato de potássio.

- **Determinação da Amônia**

Para a determinação do nitrogênio amoniacal utilizou-se o método colorimétrico de Nessler descrito por VOGEL (1981).

A metodologia consiste na adição 0,1 ml do reagente a 5,0 ml de amostra. Decorrentes 10 minutos faz-se a leitura da absorbância em espectrofotômetro, no comprimento de onda de 525nm. A partir do valor da absorbância obtêm-se a concentração de amônia a partir da curva padrão, obtida através da padronização de uma solução de cloreto de amônio.

- **Determinação de Nitrito**

Para a determinação do nitrito foi empregado o kit analítico NitriVer 2 (HACH Company), que baseia-se no procedimento descrito pelo Standard Methods (APA, AWWA, WEF, 1995).

Para a realização desta determinação adiciona-se de um envelope do reagente a 10 ml de amostra, agita-se e após o tempo reacional é de 10 minutos, realiza-se a leitura da absorbância no comprimento de onda de 585nm. Com este valor obtém-se a concentração de nitrito, a partir de uma curva padrão obtida através de uma solução de nitrito de sódio.

Este método está baseado na redução do nitrito para óxido nitroso na presença de sulfato ferroso e em meio ácido. O óxido é, então, convertido em um cromógeno pela reação com o cádmio, permitindo a leitura em espectrofotômetro (APA, AWWA, WEF, 1995),

- **Determinação de Nitrato**

Realizou-se a quantificação do nitrato pelo método do ácido salicílico de acordo com o procedimento descrito por CATALDO *et al* (1975).

Para a realização desta análise utiliza-se uma solução de NaOH 2N e o reagente AS-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Adiciona-se 200 µL da amostra à 800 µL do reagente AS-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, após 20 minutos de tempo reacional, adiciona-se 19mL de solução de NaOH 2N, realiza-se a leitura da absorbância em espectrofotômetro com comprimento de onda igual à 410nm. A determinação da concentração de nitrato é realizada com base em uma curva padrão preparada com solução de KNO<sub>3</sub>.

- **Determinação do pH**

As medições de pH foram realizadas com o auxílio de pHmetro da marca QUIMIS e calibrado segundo os procedimentos descrito pelo Standard Methods (APA, AWWA, WEF, 1995), com soluções tampão de pH 7,0 e 4,0.

- **Determinação dos Sólidos Suspensos Totais e Sólidos Suspensos Voláteis.**

Os sólidos suspensos totais (SST) foram determinados de acordo com a metodologia descrita por ZDRADEK *et al.* (2006). Na qual filtra-se a suspensão em membrana de acetato celulose previamente seca em microondas na potência de 180W por 15 minutos e posteriormente seca-se a amostra filtrada nas mesmas condições de potência e tempo. Os resultados foram obtidos em  $\text{gSST.L}^{-1}$ .

Para a determinação dos sólidos suspensos voláteis (SSV) seguiu-se o método descrito pelo Standard Methods (APA, AWWA, WEF, 1995). E foi realizada com as membranas previamente submetidas à análise de SST. Os resultados foram obtidos em  $\text{gSSV.L}^{-1}$ .

#### **4.7 Ensaios de Atividade**

- **Ensaios para a determinação da atividade nitrificante**

Para determinar a atividade nitrificante do lodo, realizou-se um ensaio de respirometria no qual se determinou a cinética de consumo de oxigênio decorrente do consumo de substrato por uma dada quantidade de microrganismos, obtendo-se alguns parâmetros cinéticos do lodo, tais como  $\mu_{\text{máx}}$  e  $K_s$ . A realização deste procedimento seguiu a metodologia descrita por FERRETTI (2005).

Foram preparadas soluções de NaOH 2,5%(p/v) e HCl 2,5%(v/v) utilizadas para a correção de pH do meio nos ensaios e solução de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  utilizada para a realização dos pulsos dados durante o ensaio.

Primeiramente coletou-se uma amostra de microrganismos, determinou-se a concentração de amônio presente e filtrou-se a vácuo utilizando papel filtro comum. Por último suspenderam-se os microrganismos na solução proposta por Campos *et al.* (1999), sem a adição dos compostos

contendo amônio. Novamente realizou-se a determinação de amônio no lodo suspenso. Se o residual de amônio presente na suspensão ainda fosse expressivo as operações de filtração e de suspensão em solução de nutrientes eram repetidas tantas vezes quantas fossem necessárias, até que a concentração de amônio seja não detectável. Determinou-se a concentração celular da suspensão, através da análise de SSV.

Como biorreator fez-se o uso de um erlenmeyer de vidro de 250 ml adaptado com duas aberturas laterais para o acoplamento dos sensores de pH e de oxigênio dissolvido (OD) no meio, e com três chicanas na base com o intuito de evitar a formação de vórtices no sistema. Para medida de OD utilizou-se um eletrodo galvânico (Oxi 340/SET – WTW Germany) e para a medição do pH utilizou-se um pHmetro, marca QUIMIS.

Transferiu-se 200 mL da suspensão para o biorreator, iniciou-se a aeração e fizeram-se os ajustes para condições operacionais desejadas ( $T=35^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{pH}=7,5$ ,  $\text{agitação}=300\text{ rpm}$  e OD no meio próximo à saturação). Interrompeu-se a aeração e simultaneamente, acionou-se o cronômetro. Fez-se a leitura da concentração de oxigênio dissolvido em intervalos de tempo de 15 segundos, tomando-se o cuidado de não permitir que a concentração deste alcançasse valor inferior a 30% da concentração de saturação. Desta maneira, determinou-se a respiração endógena referente à biomassa analisada.

O sistema foi colocado sob aeração novamente, após restabelecer às condições operacionais, utilizando a solução de  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , foi dado um pulso no meio de forma a obter-se uma concentração final de aproximadamente  $5\text{ mgN-NH}_4^+.\text{L}^{-1}$ .

Homogeneizou-se o meio e retirou-se o mesmo volume inserido no biorreator, filtrou-se a suspensão. O filtrado foi submetido à análise de amônia e de nitrito, a fim de verificar se esta não estava alta o suficiente para inibir a atividade da biomassa. Retornou-se o material retido no filtro ao biorreator, a fim de manter constante a concentração celular.

Após a devolução das células, suspendeu-se novamente a aeração e iniciou-se uma nova leitura da queda na concentração de oxigênio dissolvido. Realizaram-se pulsos com diferentes concentrações de amônia, repetindo-se os passos citados anteriormente.

Para cada conjunto de dados de consumo de OD, inclusive o da respiração endógena, construíram-se gráficos dos valores de oxigênio dissolvido em função do tempo, obtendo-se assim uma relação linear na qual o coeficiente angular refere-se à velocidade de consumo de OD,  $Q_{O_2X}$  ( $\text{mg O}_2(\text{L.min})^{-1}$ ).

De cada velocidade descontou-se o valor relativo à velocidade de respiração endógena e, então, dividiu-se o valor resultante pela concentração celular, encontrando a velocidade específica de consumo de oxigênio,  $Q_{O_2}$  ( $\text{mg O}_2(\text{gSST.min})^{-1}$ ).

Através do fator estequiométrico de conversão entre oxigênio e amônio,  $4,25 \text{ mgO}_2.(\text{mg N-NH}_4^+)^{-1}$ , obtido pela Equação 3.4, pôde-se ainda calcular a velocidade específica de consumo de substrato,  $Q_{\text{NH}_4}$  ( $\text{mgN-NH}_4^+.(g\text{SST.d})^{-1}$ ).

A partir das velocidades de consumo de substrato e das respectivas concentrações de amônio, através de um ajuste dos dados aos modelos de Monod, Equação 4.1, e de Andrews, Equação 4.2, obtiveram-se os parâmetros cinéticos para os microrganismos testados, através de uma regressão não linear dos dados, realizada no software Statistica 5.1.

$$\mu_x = \frac{\mu_m S}{K_s + S} \quad \text{Equação 4.1.}$$

$$\mu_x = \frac{\mu_a S}{K_s + S + \frac{S^2}{K_i}} \quad \text{Equação 4.2.}$$

- **Ensaio de atividade desnitrificante**

Avaliou-se a atividade desnitrificante pela metodologia descrita por KRAUSE (2006), baseando-se no acompanhamento do consumo de um substrato com fonte de nitrogênio na forma de nitrato e de DQO na forma de



acetato de sódio. O ensaio realiza-se em condições favoráveis para o processo de desnitrificação, como anaerobiose, pH 7,5 e temperatura igual a 30°C.

Primeiramente coletou-se uma amostra de microrganismos, filtrou-se a amostra a vácuo utilizando papel filtro comum e determinou-se a concentração dos compostos de nitrogênio presente, através de análises para a determinação de amônio, nitrito e nitrato. Por último suspendeu-se os microrganismos em água destilada. Novamente realizou-se a determinação dos compostos nitrogenados no lodo suspenso. Se o residual presente na suspensão ainda fosse expressivo as operações de filtração e de suspensão em água destilada eram repetidas tantas vezes quantas forem necessárias, até que a concentração dos compostos seja não detectável. Determinou-se a concentração celular da suspensão, através da análise de SST e SSV.

Retirou-se o volume correspondente à concentração celular desejada para a realização do experimento. A este se adicionaram as soluções de micronutrientes, traços de metais, extrato de levedura, conforme proposto por Wang *et al.* (1995), e volumes específicos das soluções de DQO e  $\text{NO}_3^-$ , na relação 3,5 mg DQO para 1 mg  $\text{N-NO}_3^-$ , correspondentes às concentrações requeridas para a realização do experimento. Completou-se com água destilada para o volume final de 1L.

Acertou-se o pH para 7,5 e a concentração de OD no meio para abaixo de 0,1 mg  $\text{O}_2/\text{L}$ , através do borbulhamento de um gás inerte. Alíquotas de 30mL da solução de meio nutriente com células suspensas foram retiradas e acondicionadas nos frascos de reação. Para cada tempo do experimento utilizaram-se três frascos diferentes, assim cada ponto do experimento foi obtido em triplicata. Para cada concentração de  $\text{NO}_3^-$  testada foram obtidos nove pontos de amostragem, obtidos de duas em duas horas.

Colocaram-se os frascos em “Shaker” sob agitação de 150 rpm e mantidos a uma temperatura de 30°C, vedados para impossibilitar a entrada de oxigênio e a saída de gás formado. Cada conjunto de três frascos foi retirado a cada intervalo de tempo pré-determinado.

As amostras foram então filtradas em membranas de 0,45 $\mu\text{m}$  e encaminhadas para análise de nitrato, nitrito, amônia e DQO.

A partir dos resultados de concentração de  $\text{NO}_3^-$  e DQO ao longo do tempo foram construídos gráficos a partir dos quais foram selecionados os

períodos em que se verificou a maior inclinação da curva de DQO e de  $\text{N-NO}_3^-$  e construíram-se curvas de consumo de substrato ao longo do tempo para estes períodos, calculando assim as velocidades máximas para cada uma das condições em que se realizaram os experimentos.

- **Ensaio de atividade metanogênica**

Caracterizou-se a atividade metanogênica do lodo utilizado como inóculo através do ensaio realizado segundo a metodologia descrita por TAKEMOTO (2006). A cinética da degradação de matéria orgânica foi avaliada através da medição do volume de gás metano formado ao longo do tempo.

Para a realização do experimento foram utilizados dois reatores de volumes de 500 ml, preenchidos com 400 ml de solução. Um dos reatores continha ácidos orgânicos voláteis e o outro não (utilizado como branco). Ambos foram operados em regime de batelada. O volume de metano produzido foi mensurado através de um sistema de medição de gás (gasômetro) por deslocamento de líquido.

Os gasômetros constituíram-se de frascos invertidos, contendo uma solução de NaOH 5%, nos quais o biogás formado no reator borbulhava através da solução de NaOH 5%. O acúmulo de metano no topo do gasômetro provoca um deslocamento de um volume equivalente da solução de NaOH para um erlenmeyer. Periodicamente foram realizadas medições deste volume deslocado. Entre o reator e o gasômetro, havia um erlenmeyer localizado a uma altura acima dos mesmos, e que funcionava como frasco de segurança, evitando que ocorra refluxo do NaOH para os reatores. O esquema utilizado está apresentado na Figura 4.5.

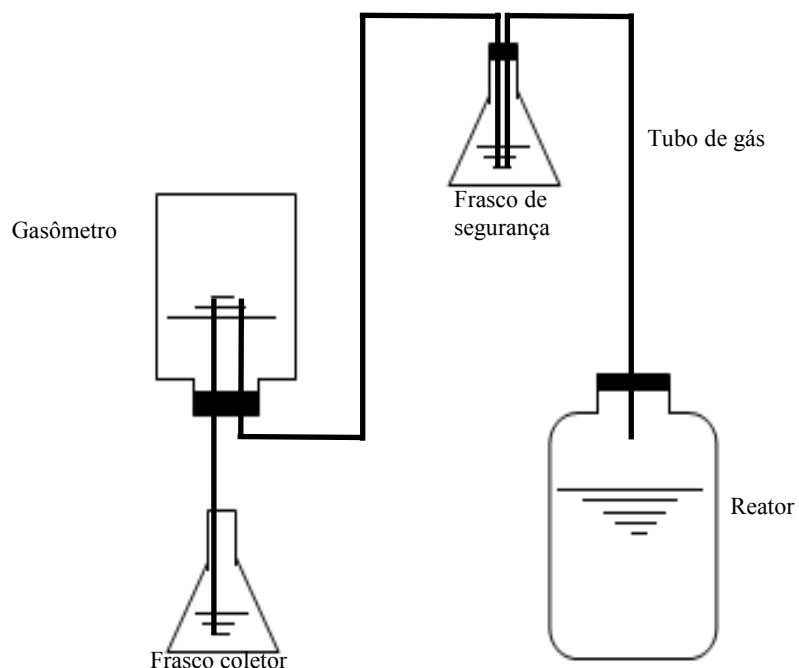


Figura 4.5. Esquema utilizado para a realização do ensaio de atividade metanogênica.

Para a realização do teste adicionou-se a um Becker 13,33 ml de solução de macronutrientes, 2 mL de solução de micronutrientes e 13 gotas da solução redutora. Após, adicionou-se 41,33 ml da solução de ácidos orgânicos, que tinha seu pH ajustado para 7,5. A composição das soluções de macronutrientes, micronutrientes e ácidos orgânicos encontram-se descritas nas Tabelas 4.11 a 4.13. A solução redutora utilizada no teste era constituída de  $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  em uma concentração de  $100 \text{ mg.L}^{-1}$ .

Tabela 4.11: Composição da solução de macronutrientes

Composto	Concentração $\text{g.L}^{-1}$
$\text{NH}_4\text{Cl}$	170
$\text{KH}_2\text{PO}_4$	37
$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	11,5
$\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	8

Tabela 4.12: Composição da solução de micronutrientes.

Composto	Concentração mg.L <sup>-1</sup>
FeCl <sub>3</sub> .4H <sub>2</sub> O	2000
CoCl <sub>2</sub>	1088
MnCl <sub>2</sub> .4H <sub>2</sub> O	500
CuSO <sub>4</sub> .5H <sub>2</sub> O	38
ZnSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O	106
H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	50
(NH <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> MoO <sub>2</sub> .4H <sub>2</sub> O	90
Na <sub>2</sub> SeO <sub>3</sub> .5H <sub>2</sub> O	100
NiCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	50
EDTA	1000
Rezazurina	500
HCl 36%	1 mL.L <sup>-1</sup>

Tabela 4.13: Composição da mistura de ácidos orgânicos voláteis.

Composto	Concentração g.L <sup>-1</sup>
Ácido Acético	28
Ácido Propiônico	28
Ácido Butírico	28

Ao Becker adicionou-se uma quantidade de lodo próxima a 5 gSSV.L<sup>-1</sup> e completou-se o volume para 1L. Realizaram-se análises de SST, SSV e DQO, desta suspensão também preparou-se uma solução de NaOH 5%.

Ao reator utilizado para a realização do ensaio, adicionou-se 300 ml da suspensão, ajustou-se o pH da suspensão para próximo a 7,0, através do uso de uma solução de NaOH 2N ou de HCl 10% v/v. Aos gasômetros adicionou-se a solução de NaOH 5%.

Borbulhou-se, por aproximadamente 15 minutos para cada reator, um gás inerte com a finalidade de retirar todo o oxigênio dissolvido no meio, e vedaram-se os reatores. Cuidadosamente, ligaram-se os reatores ao

gasômetro, incubando-os a temperatura de 35°C e agitação permanente de modo a manter o meio homogêneo.

Após a incubação aguardou-se 15 minutos para a estabilização do sistema e fez-se a primeira leitura do volume de gás, desprezando este resultado, que representa o gás inerte inserido. Anotou-se o horário de início do ensaio.

Leituras periódicas do volume de gás metano produzido foram realizadas, lembrando-se de anotar o horário e a temperatura a cada leitura. Acompanhou-se o ensaio até que os resultados de produção de gás metano mostraram-se não detectáveis. Ao término do ensaio realizaram-se análises da concentração de SST, SSV e DQO em cada um dos reatores.

Os resultados obtidos são expressos em termos da quantidade de gás metano produzido, medido a temperatura ambiente através do volume de solução de NaOH 5% deslocado. Após o desconto do volume do ponto zero, o volume de gás produzido foi corrigido para as condições normais de pressão e temperatura (CNTP) pela Equação 4.3. Obtendo-se assim a quantidade de gás (CH<sub>4</sub>) produzido nas CNTP, deste subtraiu-se o volume de gás do branco (sem ácidos voláteis).

$$V = \frac{(P_{atm} + \rho \times H \times g) \times V_{exp} \times T_0}{P_{atm} \times T_{exp}} \quad \text{Equação 4.3.}$$

ONDE:

V = volume de gás seco na CNTP (mL)

P<sub>atm</sub> = pressão atmosférica (101,325 kPa)

ρ = densidade da solução de NaOH do frasco do gasômetro (g/mL)

g = constante da gravidade (9,81 m/s<sup>2</sup>)

V<sub>exp</sub> = volume de gás medido experimentalmente (mL)

T<sub>0</sub> = temperatura padrão CNTP (273,15 K)

T<sub>exp</sub> = temperatura experimental (K)

A correção da umidade do gás metano conferida pela solução de NaOH foi realizada pelo fator de correção ( $f_c$ ) cujos valores são apresentados na tabela do anexo 01. Este fator de correção multiplicado pelo volume de gás nas CNTP resulta no volume de gás seco nas CNTP. A partir destes valores construiu-se o gráfico do volume de gás seco produzido versus o tempo.

Para o cálculo da atividade metanogênica específica foi utilizada a Equação 4.4.

$$AME = \frac{r * 24}{V * SSV} \quad \text{Equação 4.4.}$$

Onde:

AME: atividade metanogênica específica ( $\text{gDQO-CH}_4 \cdot (\text{gSSV} \cdot \text{d})^{-1}$ )

r: velocidade de produção de metano ( $\text{gDQO-CH}_4 \cdot (\text{h})^{-1}$ )

V: volume de reação (L)

SSV: concentração de lodo ( $\text{gSSV} \cdot \text{L}^{-1}$ )

#### 4.8 ENSAIOS CINÉTICOS REALIZADOS NOS REATORES

Os ensaios cinéticos realizados nos reatores avaliaram o consumo do substrato ao longo do tempo, através da realização do processo de nitrificação e de desnitrificação.

Ambos os ensaios foram realizados com meio sintético composto como descrito no item 4.4: utilizou-se o meio proposto por CAMPOS *et al.* (1999) para o ensaio de nitrificação e o meio proposto por WANG *et al.* (1995) para o ensaio de desnitrificação.

Os ensaios foram realizados em regime de batelada. A alimentação foi realizada através de um pulso de substrato. Ao volume dos reatores de 1 L foram adicionados 100 ml da solução de meio nutriente, tendo desta forma um volume reacional de 1,1 L.

O período de duração variou para cada um dos experimentos. A cada intervalo de tempo foram retirados 10 mL de amostra de cada reator. Realizaram-se análises de DQO e  $\text{N-NO}_3^-$  para as amostras do RD e de  $\text{N-NH}_4^+$  e  $\text{N-NO}_3^-$  para o RN.

Para a realização de ambos os experimentos tomaram-se precauções: no RN manteve-se o nível de OD acima de  $4,5 \text{ mgO}_2.\text{L}^{-1}$  e no RD manteve-se condições de anaerobiose, através do borbulhamento de gás argônio no reator e posteriormente lacrou-se todas as saídas do reator, para evitar a entrada de  $\text{O}_2$ .

Após realizar as análises construíram-se para os dois experimentos gráficos da concentração dos compostos nitrogenados analisados versus tempo.

A partir das curvas de consumo de substrato o longo do tempo, foram selecionados os períodos lineares em que se tinha a maior inclinação da curva, e ajustou-se a reta referente a esta inclinação, na qual o coeficiente angular é correspondente às velocidades máximas observadas para as condições em que se realizaram os experimentos.

#### 4.9 CÁLCULO DAS CARGAS APLICADAS AOS REATORES:

Fez-se o cálculo das cargas de nitrogênio e DQO aplicadas aos reatores, de acordo com a Equação 4.5:

$$Q_x = \frac{[C_x]_{\text{entrada}}}{TRH} \quad \text{Equação 4.5.}$$

Onde:

$Q_x$  = Carga ( $\text{mg X} \cdot (\text{L} \cdot \text{d})^{-1}$ )

$[C_x]$  = concentrações introduzidas aos reatores ( $\text{mg X} \cdot \text{L}^{-1}$ );

X=  $\text{N-NH}_4^+$  para carga de amônia;

X= N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup> para carga de nitrato; e  
X= O<sub>2</sub> para carga de DQO;  
TRH = tempo de retenção hidráulico

$$TRH = \frac{V_R}{V_{R'}} \quad \text{Equação 4.6.}$$

V<sub>R</sub> = volume útil do reator (L)  
V<sub>R'</sub> = volume alimentado por dia (L.d<sup>-1</sup>)

#### 4.10 BALANÇO DE MASSA E CÁLCULO DAS EFICIÊNCIAS

Para a realização do balanço de massa para todas as etapas envolvidas neste trabalho utilizou-se a forma geral apresentada na Equação 4.5. E utilizou-se a base de cálculo de 1 dia.

$$\text{Acumulo} = \text{Entrada} - \text{Saída} + \text{Geração} - \text{Consumo} \quad \text{Equação 4.7.}$$

Ou:

$$\text{Variação da massa} = \text{massa que entra} - \text{massa que sai} + \text{massa gerada} \quad \text{Equação 4.8.}$$

Baseando-se na configuração do sistema apresentada na Figura 4.4, em que os reatores estavam conectados, identificou-se as vazões e as



concentrações das correntes de entrada e saída para cada um dos reatores, e para o sistema apresentado, Figura 4.6.

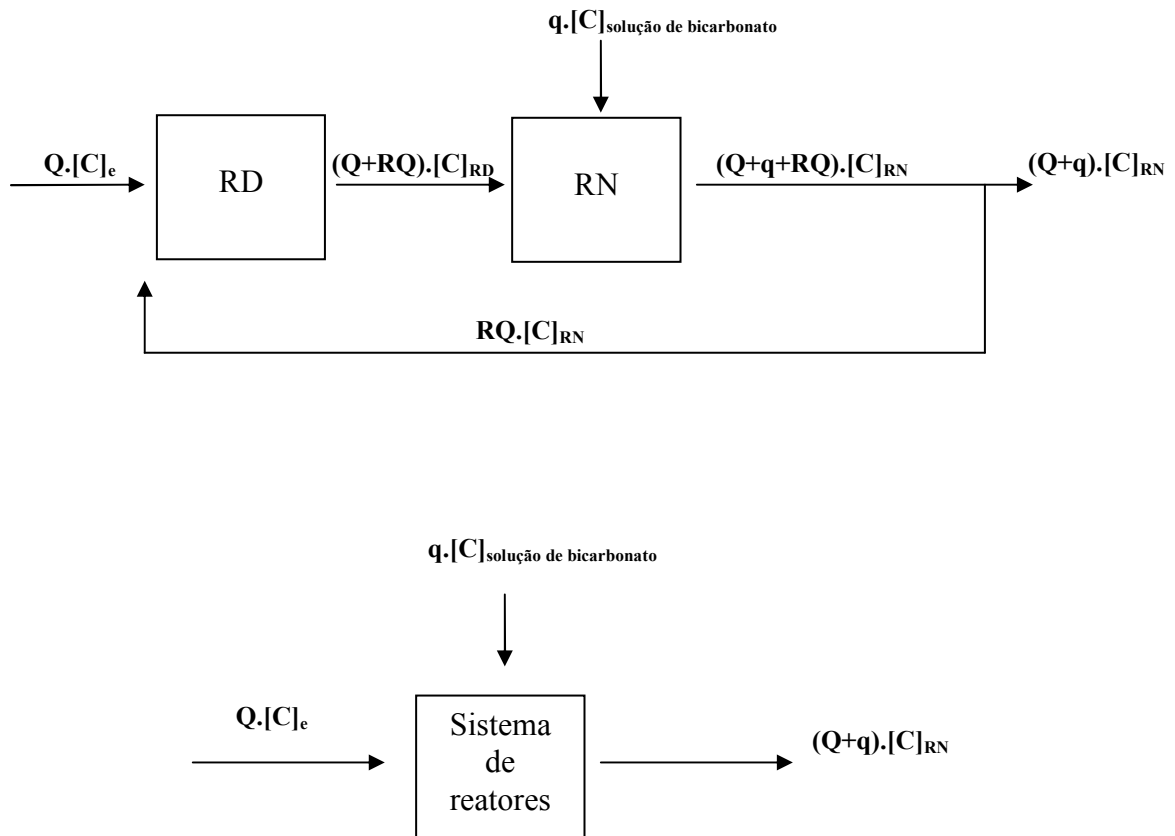


Figura 4.6. Correntes de entrada e saída (vazões e concentrações) para cada um dos reatores e para o sistema de reatores.

Para a realização do balanço de massa considerou-se:

- Estado estacionário;
- Não há fugas no sistema;
- O ar de entrada do Reator nitrificante é seco;
- Não ocorrem reações paralelas;
- A transferência de oxigênio supre a demanda das células.

As equações do balanço de massa obtida para cada um dos reatores estão apresentadas nas Equações 4.9 e 4.10, para o reator nitrificante e desnitrificante, respectivamente:

$$\frac{dS}{dt} = Q \cdot [S_0] + (Q + RQ) \cdot [S_{RN}] - (Q + RQ) \cdot [S_{RD}] + \frac{dP}{dt} \quad \text{Equação 4.9}$$

$$\frac{dS}{dt} = (Q + RQ) \cdot [S_{RD}] + q \cdot [S_{\text{solução de bicarbonato}}] - (Q + q + RQ) \cdot [S_{RN}] + \frac{dP}{dt} \quad \text{Equação 4.10}$$

Para o sistema como um todo, tem-se a Equação 4.11 como equação do balanço de massa.

$$\frac{dS}{dt} = Q \cdot [S_0] + q \cdot [S_{\text{solução de bicarbonato}}] - (Q + q) \cdot [S_{RN}] + \frac{dP}{dt} \quad \text{Equação 4.11}$$

As eficiências de remoção de nitrogênio e DQO para cada reator e para o sistema de reatores foram determinadas de acordo com a Equação 4.12:

$$\text{Eficiência} = \frac{[C]_e - [C]_s}{[C]_e} \quad \text{Equação 4.12.}$$

## **5 RESULTADOS E DISCUSSÃO**

Neste capítulo são descritos os resultados referentes aos ensaios realizados para caracterizar o inóculo, os resultados que se referem às duas etapas distintas envolvidas na realização do trabalho. A primeira, em que os reatores foram operados separados com efluente sintético e a segunda, em que os reatores foram conectados, e tiveram a alimentação substituída até 100% de efluente real diluído 2 vezes. Além dos ensaios cinéticos realizados quando o sistema atingiu a estabilidade.

### **5.1 Ensaios para a Caracterização do Inóculo**

O lodo utilizado como inóculo para ambos os reatores foi caracterizado biologicamente através de ensaios de atividade nitrificante, desnitrificante e metanogênica, segundo o procedimento descrito no item 4.7. Os resultados obtidos são apresentados a seguir:

#### **5.1.1 Ensaios para a determinação da atividade nitrificante**

Durante a realização do ensaio para quantificar a atividade nitrificante dos microrganismos utilizados como inóculo mediram sete quedas na concentração de oxigênio dissolvido (OD). Na primeira queda determinou-se a respiração endógena e as outras seis foram correspondentes a diferentes pulsos de amônia. Os dados experimentais obtidos estão apresentados no anexo 02.

Através das quedas de OD, pôde-se calcular a velocidade de consumo de OD,  $Q_{O_2X}$  ( $\text{mgO}_2 \cdot (\text{L} \cdot \text{min})^{-1}$ ), e posteriormente a velocidade específica de consumo de oxigênio,  $Q_{O_2}$  ( $\text{mgO}_2 \cdot \text{gSST}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ ). Os resultados foram obtidos conforme descrito no item 4.7, para o ensaio nitrificante. Os resultados obtidos

estão apresentados na Tabela 5.1, onde o valor de  $QO_2X$  obtido para a respiração endógena foi de  $0,1406 \text{ mgO}_2 \cdot (\text{L} \cdot \text{min})^{-1}$ .

Tabela 5.1: Resultados obtidos no ensaio de atividade nitrificante

Pulso	pH	T °C	N-NH <sub>4</sub> mg.L <sup>-1</sup>	QO <sub>2</sub> X + Endógena	QO <sub>2</sub> X mgO <sub>2</sub> .(L.min) <sup>-1</sup>	QO <sub>2</sub> mgO <sub>2</sub> .(gSSV.min) <sup>-1</sup>
1	7,64	35,5	45,39	1,01	0,87	0,48
2	7,55	34,6	90,30	1,11	0,97	0,53
3	7,56	34,6	199,08	1,22	1,08	0,59
4	7,5	34	298,74	1,11	0,98	0,54
5	7,54	34	481,19	1,01	0,93	0,51
6	7,56	34,8	611,51	1,04	0,90	0,49

Através do fator estequiométrico de conversão entre oxigênio e amônio de  $4,25 \text{ mgO}_2 \cdot (\text{mgN-NH}_4^+)^{-1}$ , calculou-se a velocidade específica de consumo de substrato  $\text{mgN-NH}_4^+ \cdot (\text{gSST} \cdot \text{d})^{-1}$ . Os valores obtidos para cada pulso de amônia estão apresentados na Tabela 5.2.

Tabela 5.2: Velocidade específica de consumo de substrato correspondente a cada pulso de substrato.

Pulso	QN-NH <sub>4</sub> mgN-NH <sub>4</sub> .(gSST.d) <sup>-1</sup>
1	155,62
2	172,16
3	192,34
4	173,75
5	164,86
6	160,92

O gráfico da Figura 5.1 foi construído a partir dos dados de  $QO_2$  obtidos durante o ensaio, versus as respectivas concentrações de amônia. Na Figura 5.1. também estão representadas as regressões lineares com o ajuste dos dados ao modelo cinético de Andrews e ao de Monod, realizado utilizando-se o software Statística 5.1.

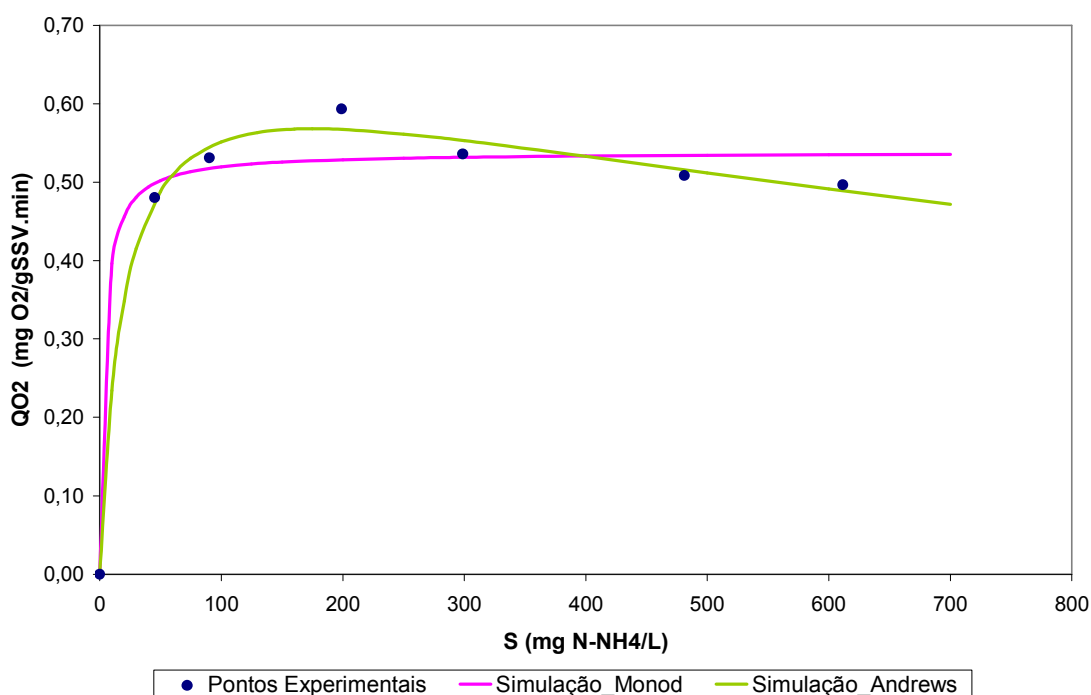


Figura 5.1. Velocidade específica de consumo de oxigênio.

Através da regressão linear com o ajuste dos dados aos modelos, obtiveram-se os parâmetros cinéticos correspondentes à atividade do inóculo para o processo de nitrificação, os resultados estão apresentados na Tabela 5.3. Ao analisar a Figura 5.1 e a Tabela 5.3 observa-se o melhor ajuste dos pontos ao modelo cinético proposto por Andrews.

Tabela 5.3: Parâmetros cinéticos obtidos através do ensaio de atividade nitrificante realizado com o inóculo

	R <sup>2</sup>	Parâmetros ajustados pelos modelos discutidos		
		$\mu_{MAX}$	$K_S$	$K_I$
		mgO <sub>2</sub> .(gSSV.min) <sup>-1</sup>	mgN-NH <sub>4</sub> .L <sup>-1</sup>	mgN-NH <sub>4</sub> .L <sup>-1</sup>
Andrews	0,997	0,695	19,588	1570,6
Monod	0,986	0,538	3,587	-----

O melhor aos dados experimentais ao modelo cinético de Andrews, indica a existência de inibição causada pelo substrato, embora esta seja discreta para os valores de concentração de substrato trabalhados.

### 5.1.2 Ensaios de atividade desnitrificante

Realizou-se o ensaio para a determinação da atividade desnitrificante dos microrganismos utilizados como inóculo. Fez-se o ensaio para duas diferentes condições:

- Concentração de substrato de  $200 \text{ mgN-NO}_3^- \cdot \text{L}^{-1}$  e  $371 \text{ mgO}_2 \cdot \text{L}^{-1}$ , relação DQO:N de 1,84 e concentração celular de  $0,467 \text{ gSSV} \cdot \text{L}^{-1}$ .
- Concentração de substrato de  $505 \text{ mgN-NO}_3^- \cdot \text{L}^{-1}$  e  $1828 \text{ mgO}_2 \cdot \text{L}^{-1}$ , relação DQO:N de 3,62 e concentração celular de  $0,423 \text{ gSSV} \cdot \text{L}^{-1}$ .

Realizaram-se os ensaios nestas condições, pois se pretendia avaliar o comportamento do lodo utilizado como inóculo sob a relação DQO:N próxima da estequiométrica, apresentada por MATEJU *et al.* (1992) e sob uma condição DQO:N abaixo da estequiométrica, com a finalidade de avaliar o comportamento dos microrganismos em situação de limitação de substrato.

Para a obtenção dos resultados foi realizado o acompanhamento analítico da DQO, e das formas nitrogenadas  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}_3^-$  e  $\text{NO}_2^-$ , para cada um dos postos amostrados, obtendo-se os seguintes gráficos, apresentados nas Figuras 5.2 e 5.3. Os dados experimentais obtidos estão apresentados no anexo 03.

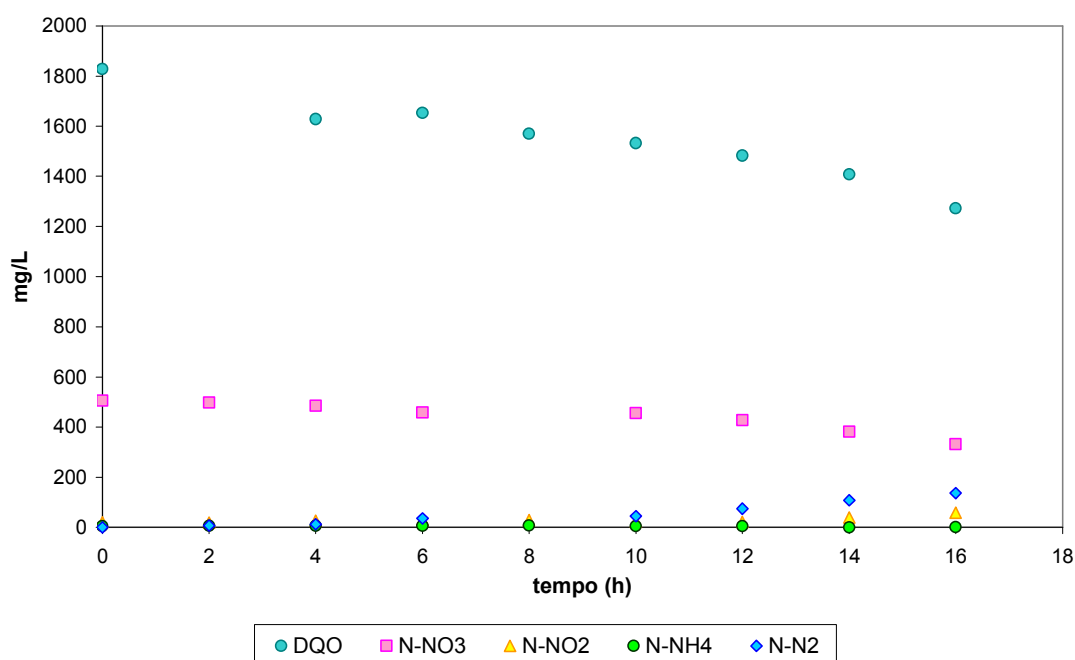


Figura 5.2. Acompanhamento analítico das formas de Nitrogênio para a relação DQO:N de 3,62.

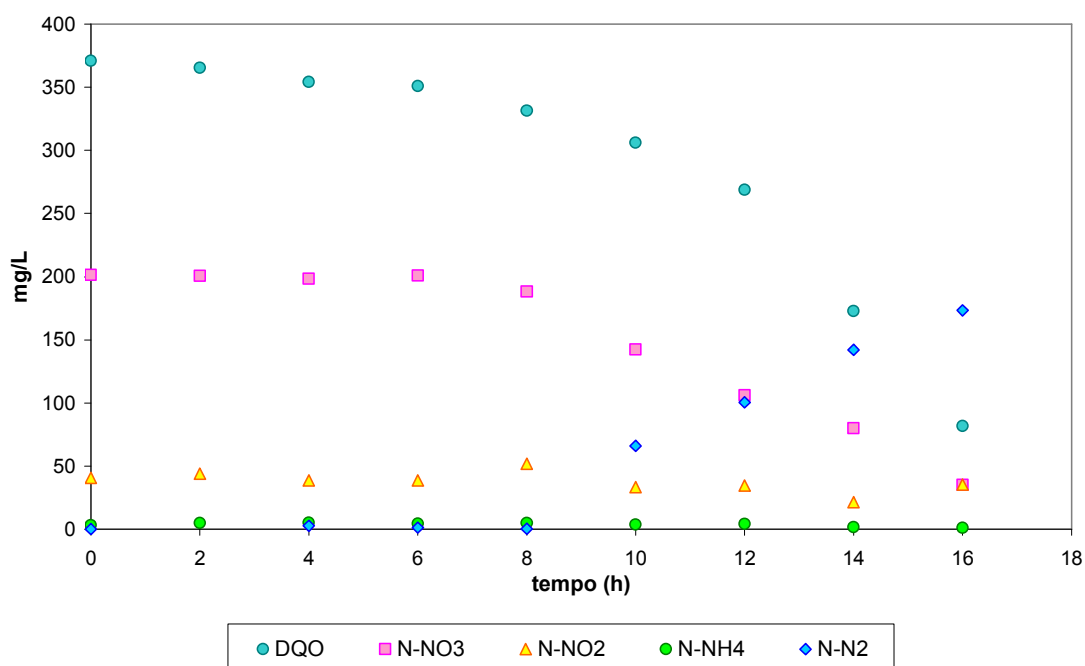


Figura 5.3. Acompanhamento analítico das formas de Nitrogênio para a relação DQO:N de 1,84.

Para se calcular as velocidades máximas para cada uma das condições em que se realizaram os experimentos foram construídas curvas de consumo de substrato ao longo do tempo para os períodos em que se verificou a maior inclinação da curva de DQO e de  $\text{N-NO}_3^-$  apresentadas nas Figuras 5.2 e 5.3. As curvas obtidas para cada uma das condições ensaiadas estão apresentadas nas Figuras 5.4 e 5.5.

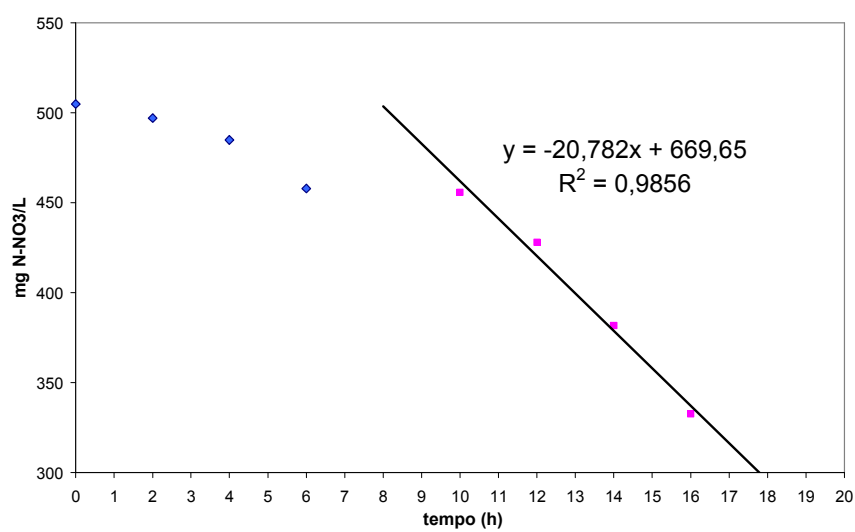
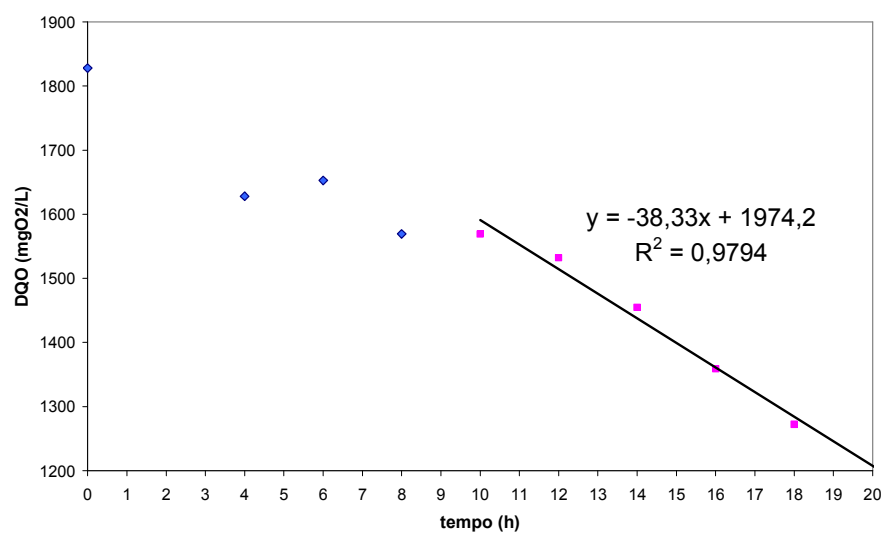


Figura 5.4. Velocidades máximas de consumo de DQO e de N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup> para a relação DQO:N de 3,62.



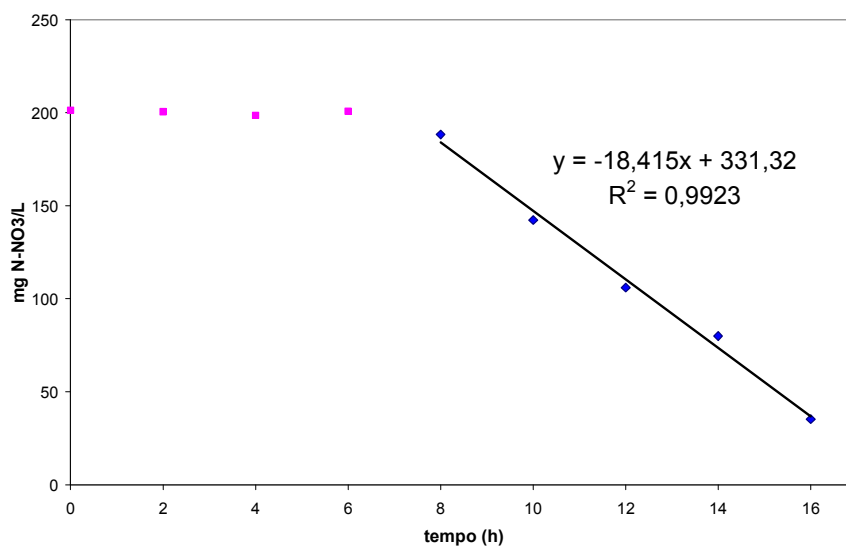
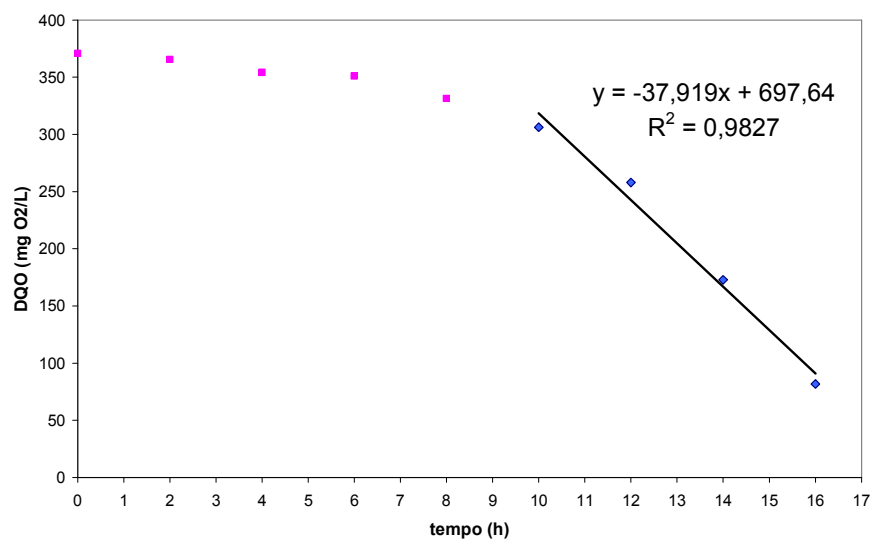


Figura 5.5. Velocidades máximas de consumo de DQO e de N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup> para a relação DQO:N de 1,84.

Para a relação DQO:N de 3,62 a velocidade máxima de consumo de DQO foi de 38,33 mgO<sub>2</sub>.(L.h)<sup>-1</sup>, e de consumo de N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup> foi de 20,78 mgN-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>.(L.h)<sup>-1</sup>. Já para a relação DQO:N de 1,8 a velocidade máxima de consumo de DQO foi de 37,92 mgO<sub>2</sub>.(L.h)<sup>-1</sup>, e de consumo de N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup> foi de 18,415 mgN-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>.(L.h)<sup>-1</sup>.

Dividindo-se estas velocidades pela concentração celular utilizada para cada uma das condições obtiveram-se as velocidades específicas máximas de consumo de DQO e de  $\text{N-NO}_3^-$ , os resultados estão apresentados na Tabela 5.4.

Tabela 5.4. Velocidades específicas máximas de consumo de substrato.

Relação DQO:N	$Q_{\text{NO}_3\text{X}}$ $\text{mg N-NO}_3^-(\text{g SSV.h})^{-1}$	$Q_{\text{DQOX}}$ $\text{mg O}_2(\text{g SSV.h})^{-1}$
3,62	49,125	90,615
1,84	39,432	81,199

Com base nos resultados apresentados pode-se afirmar que o lodo utilizado como inóculo tem uma maior capacidade para degradar matéria orgânica em relação à capacidade para degradar  $\text{NO}_3^-$ . Isto já era esperado, pois estes microrganismos são provenientes de um sistema de lodos ativados utilizado para remoção de matéria orgânica.

### 5.1.3 Ensaios de atividade metanogênica

O ensaio de atividade metanogênica foi realizado com a finalidade de se determinar o potencial dos microrganismos utilizados como inóculo para produzir metano.

O procedimento adotado e os cálculos realizados encontram-se detalhados no item 4.5, subitem “ensaio de atividade metanogênica”. Este experimento durou aproximadamente 450 horas. Realizou-se o ensaio em dois reatores um com ácidos orgânicos voláteis, outro sem (branco). Os dados experimentais obtidos estão apresentados no anexo 04.

Com os volumes de solução deslocada e a Equação 4.1 obteve-se a quantidade de gás ( $\text{CH}_4$ ) seco produzido na CNTP, deste subtraiu-se o volume de gás do branco (sem ácidos voláteis), e construiu-se o gráfico do volume de gás produzido subtraído versus o tempo. A Figura 5.6 mostra o gráfico obtido.

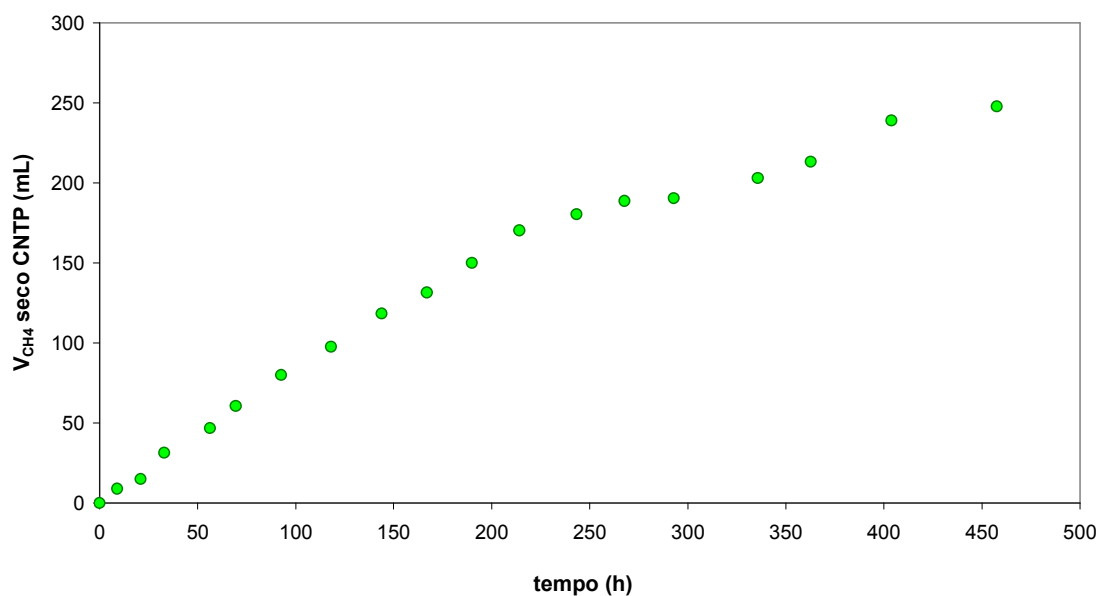


Figura 5.6. Volume de gás seco produzido ao longo do tempo.

Ao se analisar a Figura 5.6 observa-se que a maior produção de  $CH_4$  seco ocorre nas primeiras 200 horas, por isso calculou-se a velocidade para este período. O gráfico obtido está apresentado na Figura 5.7.

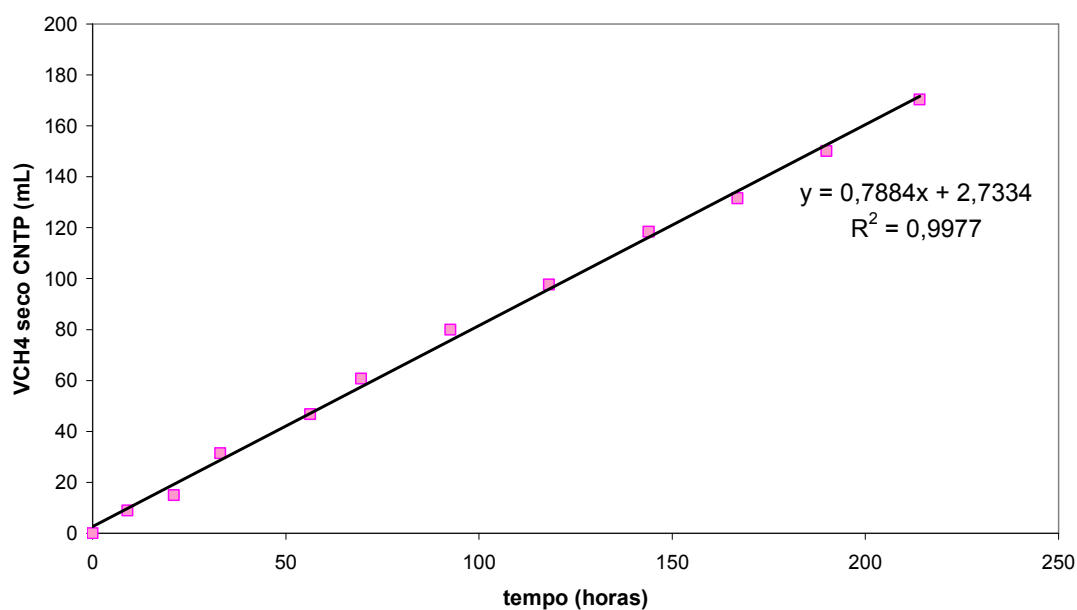


Figura 5.7. Volume de gás seco produzido nas primeiras 200 horas.

A velocidade de produção de CH<sub>4</sub> não específica para as primeiras 200 horas foi de 0,7468 mlCH<sub>4</sub>.(h)<sup>-1</sup>. Realizando a conversão do volume de gás seco produzido para mg de DQO consumidos obtém-se o gráfico apresentado na Figura 5.8.

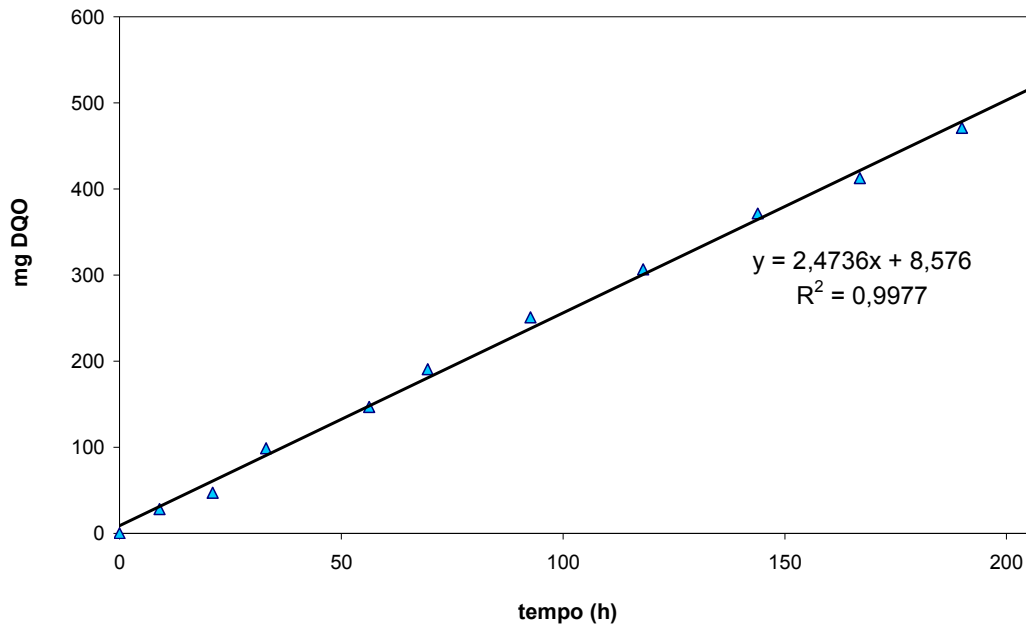


Figura 5.8. massa de DQO (mg) consumidos nas primeiras 200 horas.

Na Figura 5.8 o coeficiente angular representa a velocidade média de produção de metano para as primeiras 200 horas de teste, através do qual é possível determinar a atividade metanogênica específica. Para isto fez-se o uso da Equação 4.2, lembrando:

$$AME = \frac{r * 24}{V * SSV} \quad \text{Equação 4.2.}$$

Onde:

AME : atividade metanogênica específica, gDQO-CH<sub>4</sub>.(gSSV.d)<sup>-1</sup>

r : velocidade de produção de metano, gDQO-CH<sub>4</sub>.(h)<sup>-1</sup>

V : volume de reação, L

SSV : concentração de lodo, gSSV.L<sup>-1</sup>

Obtém-se então uma AME de  $0,0396 \text{ gCH}_4.(\text{gSSV.d})^{-1}$ .

O valor de AME obtido para o lodo utilizado como inóculo é baixa. Isto já era previsto, pois, o lodo era proveniente de um sistema de lodos ativados. Este tipo de sistema opera com aeração e, portanto não possui as características necessárias para gerar um lodo metanogênico.

## **5.2 PROCESSO DE NITRIFICAÇÃO E DESNITRIFICAÇÃO**

A partida dos reatores foi realizada conforme descrito no item 4.4. Ambos os reatores foram inoculados na mesma data e numa primeira etapa foram operados separados a fim de que se enriquecesse e se adaptasse a flora microbiana para o processo ao qual ela seria destinada, por isto nesta etapa os reatores são analisados separadamente. Após este período os reatores foram conectados e analisados como um todo.

### **5.2.1 Dados experimentais obtidos na primeira etapa – Reatores separados**

A partida dos reatores foi realizada como descrito no item 4.2 e 4.4. Durante 120 dias os reatores foram operados separados, com a finalidade de se estabelecer o processo de nitrificação e de desnitrificação em cada um dos reatores. A seguir são apresentados os resultados para cada um dos reatores.

- **Reator Nitrificante**

Este reator foi operado com a finalidade de se enriquecer a microbiota presente em bactérias nitrificantes oxidadoras de amônio e de nitrito, utilizou-se fluxo contínuo, temperatura de 30°C e pH 7,5.

Para uma melhor discussão separaram-se os resultados deste período em duas etapas de acordo com a carga aplicada. Durante os primeiros 107 dias, Etapa I, a carga aplicada ao reator foi de aproximadamente  $100 \text{ mgN-NH}_4^+ \cdot (\text{L.dia})^{-1}$  e o TRH utilizado foi de 5 dias. Após o dia 107 a carga aplicada foi aumentada para aproximadamente  $250 \text{ mg N-NH}_4^+ \cdot (\text{L.dia})^{-1}$ , Etapa II. Este aumento de carga foi realizado pela diminuição do TRH, que antes era de 4 dias e passou a ser de 2 dias, o reator operou nestas condições até o dia 126, após o qual os reatores foram unidos.

Os resultados do acompanhamento das formas de nitrogênio, amônio, nitrito, nitrato e nitrogênio gasoso, para o RN durante esta etapa do trabalho estão apresentados na Figura 5.9. Os dados completos das concentrações de entrada, saída, remoção de nitrogênio, bem como conversão do amônio introduzido no reator são apresentados no Anexo 05.

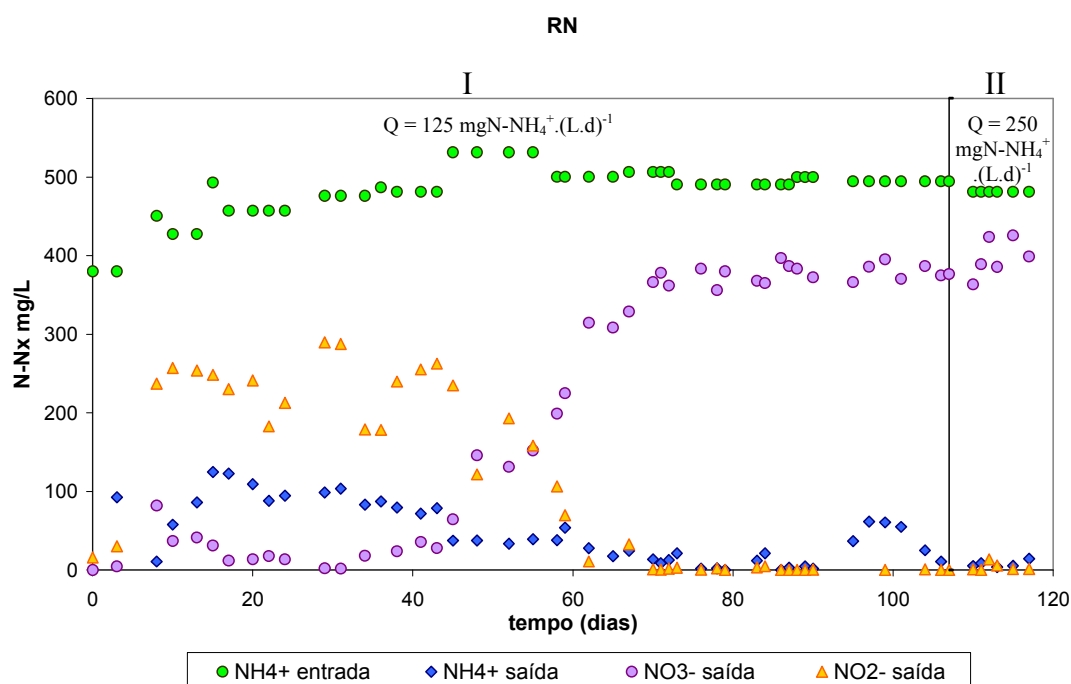


Figura 5.9. Acompanhamento das formas de nitrogênio para o RN durante o período em que os reatores estiveram separados.

Nos primeiros 65 dias, durante a Etapa I, observa-se uma oscilação nas concentrações de saída das formas nitrogenadas de amônio, nitrito e nitrato. Isto é justificado pelo fato de as populações microbianas estarem em

um período de seleção e de readequação do metabolismo microbiano às novas condições impostas, uma vez que o inóculo partiu do lodo de um reator de lodos ativados utilizado pra remoção de matéria orgânica e, portanto com uma microbiota bastante diversificada.

Inicialmente, nos primeiros 45 dias, observou-se um acúmulo de nitrito e uma concentração reduzida de nitrato na saída do reator, demonstrando que as bactérias oxidadoras de amônio, *Nitrosomonas*, estavam aptas a nitrificar. Mas como o processo de nitrificação envolve também a conversão do nitrito a nitrato, este ainda não era um bom resultado, pois era um indício de que as bactérias oxidadoras de nitrito, as *Nitrobacter*, encontravam-se inibidas e ainda não estavam hábeis para a realização da conversão do nitrito a nitrato.

Após 60 dias de operação do RN observou-se o equilíbrio do processo, com a conversão do nitrogênio amoniacal introduzido no reator até nitrato. O RN permaneceu com este perfil de conversão durante o restante do período de operação dos reatores separados, inclusive quando se aumentou a carga aplicada na Etapa II, para  $250 \text{ mg} \cdot (\text{L} \cdot \text{d})^{-1}$ .

Através dos dados de entrada e saída das formas nitrogenadas no reator, foi possível calcular a eficiência de remoção de nitrogênio e de conversão do nitrogênio amoniacal a nitrato para o RN, conforme descrito no item 4.10. A Figura 5.10 apresenta estas eficiências.

Após os já citados 60 dias de instabilidade do processo pode-se observar eficiências de conversão próximas a 80%. Embora baixas as eficiências de eliminação de nitrogênio obtidas não eram esperadas devido ao processo ocorrer em condições desfavoráveis para a remoção de nitrogênio, como aeração contínua e concentração de oxigênio dissolvido de  $4,5 \text{ mgO}_2 \cdot \text{L}^{-1}$ . Estas remoções podem ser justificadas pelo fato de que as bactérias presentes neste reator crescem em aglomerados, ou flocos, permitindo a existência de regiões de ausência de oxigênio no interior desses flocos, o que pode permitir a eliminação do nitrogênio por outros metabolismos.

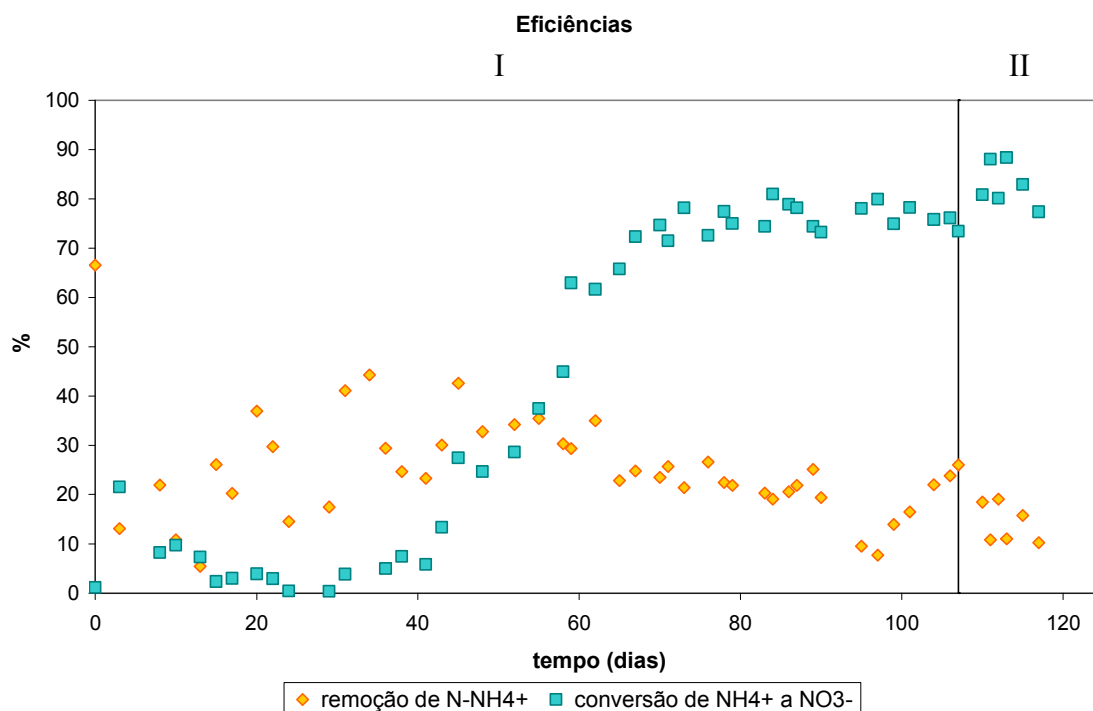


Figura 5.10. Eficiência de remoção de nitrogênio e de conversão do amônio a nitrato.

Ao se estabelecer o processo de nitrificação no RN, após 127 dias de operação, a uma carga de  $250 \text{ mg} \cdot (\text{L} \cdot \text{d})^{-1}$ , com eficiências de conversão próximas a 80 %, fez-se a união dos reatores.

#### • Reator Desnitrificante

O reator desnitrificante foi primeiramente operado com a finalidade de se adaptar os microrganismos à realização do processo de desnitrificação. Durante toda esta etapa do trabalho este reator operou com uma relação DQO:N de aproximadamente 5:1, em fluxo contínuo, temperatura de  $30^\circ\text{C}$  e pH próximo a 7,5.

Para uma melhor discussão separaram-se os resultados em seis fases de acordo com a carga aplicada ao reator, como apresentado na Tabela 4.8. O acompanhamento analítico foi realizado através da determinação das formas nitrogenadas amônia, nitrito e nitrato, e da determinação da DQO, em amostras da entrada e da saída do reator. Os resultados de acompanhamento do reator



desnitrificante estão apresentados na Figura 5.11. Os dados completos de acompanhamento analítico são apresentados no Anexo 06.

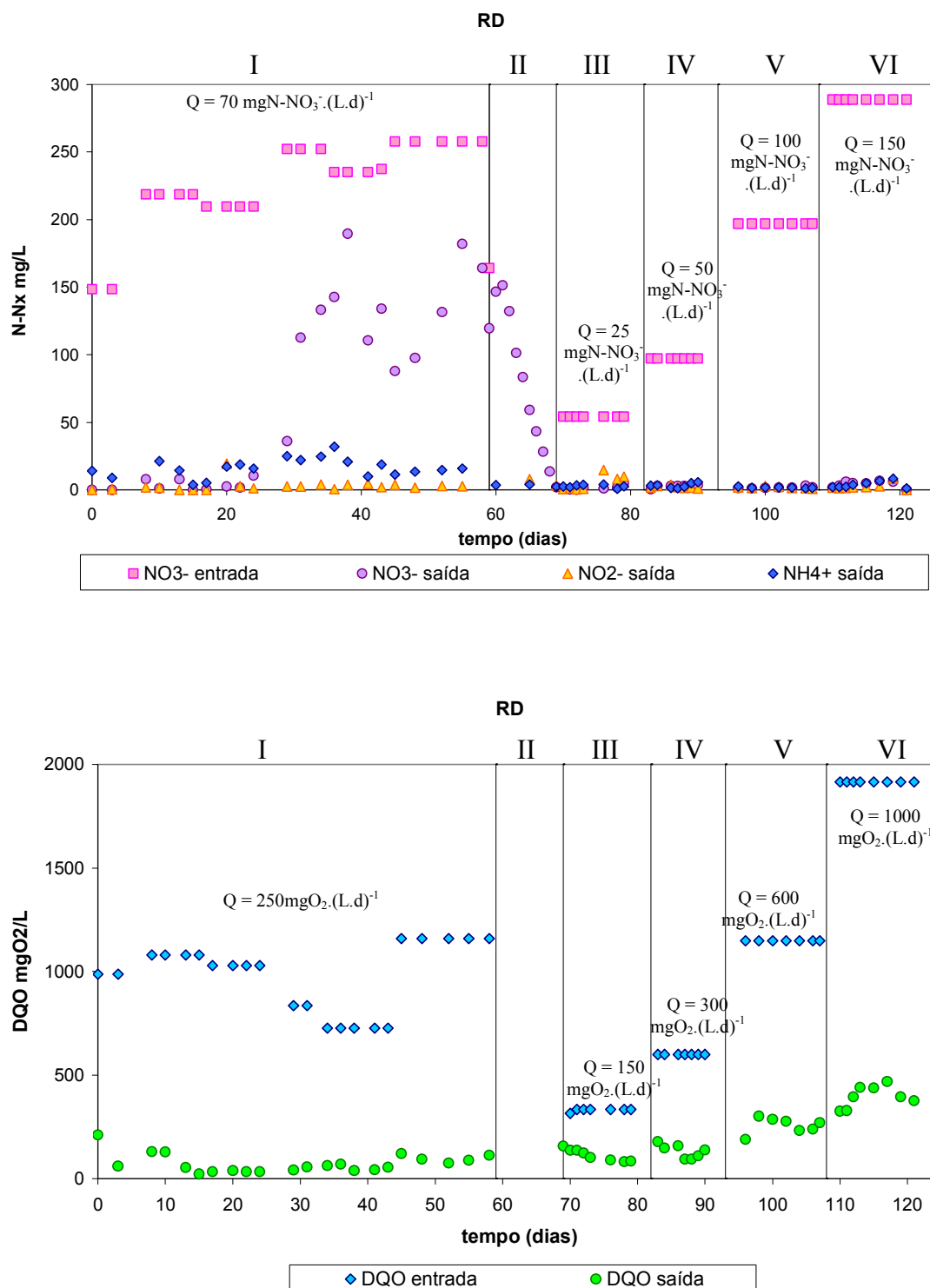


Figura 5.11. Acompanhamento das formas nitrogenadas e da DQO para o RD durante o período em que os reatores estiveram separados.

Na Figura 5.11 os gráficos foram divididos em fases de acordo com a carga aplicada. Na Fase I o reator foi operado com uma carga de nitrogênio de  $50 \text{ mg N-NO}_3^- \cdot (\text{L.d})^{-1}$  e com TRH de 5 dias. Durante os primeiros 25 dias de operação o reator apresentou comportamento estável com a ocorrência de altas taxas de remoção, pode-se observar após o dia 25 dias a ocorrência de instabilidades no processo, resultando no acúmulo de nitrato no reator. Este período durou até o dia 60. Nota-se que independentemente das instabilidades do processo de remoção de nitrogênio, a degradação da matéria orgânica presente estava ocorrendo a altas eficiências (eficiência média de 90 %). Este fato apenas confirma o resultado obtido no ensaio de atividade desnitrificante realizado com o inóculo, em que o consumo de matéria orgânica era bem maior do que o necessário estequiometricamente para a realização da desnitrificação, indicando a presença de microrganismos heterotróficos decompositores promotores do processo de digestão anaeróbia.

Após o dia 60, Fase II, com o objetivo de retomar o processo de desnitrificação decidiu-se por interromper a alimentação, carga igual a zero, e aguardar até que todo o nitrato presente fosse consumido para só então reiniciar a alimentação, este período iniciou-se no dia 59 e durou 9 dias.

Após esta pausa reiniciou-se a alimentação utilizando-se de um TRH de 2 dias, com uma carga de nitrogênio de  $25 \text{ mgN-NO}_3^- \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$ , a realização da pausa na alimentação e o retorno da operação com uma carga mais baixa foi uma boa estratégia pois conseguiu-se restabelecer rapidamente o processo no RD, Fase III.

Com a estabilização do reator esta carga foi aumentada gradativamente para  $50 \text{ mgN-NO}_3^- \cdot (\text{L.d})^{-1}$ , Fase IV, depois para  $100 \text{ mgN-NO}_3^- \cdot (\text{L.d})^{-1}$ , Etapa V, e por fim para  $150 \text{ mgN-NO}_3^- \cdot (\text{L.d})^{-1}$ , Fase VI. Estes aumentos de carga foram realizados através do aumento da concentração de nitrato e DQO na alimentação.

A DQO remanescente, presente em todas as etapas, pode ser devida em grande parte ao acúmulo de outros compostos orgânicos, resultantes da metabolização do acetato. Desta forma, esta DQO provavelmente não está

disponível, razão pela qual não é utilizada para a desnitrificação, pelo menos enquanto houver acetato disponível.

Em todas as fases, exceptuando-se a primeira, observou-se uma alta eficiência de remoção de nitrogênio, o que pode ser melhor visualizado na Figura 5.12, em que são apresentadas as eficiências de remoção de DQO e de nitrogênio. Em todas estas fases a remoção de DQO estava estabelecida e embora possa ser observado um aumento gradual na concentração de DQO na saída do reator, durante as Etapas III, IV, V e VI, as eficiências de remoção atingidas foram próximas a 80%, como apresentado na Figura 5.12.

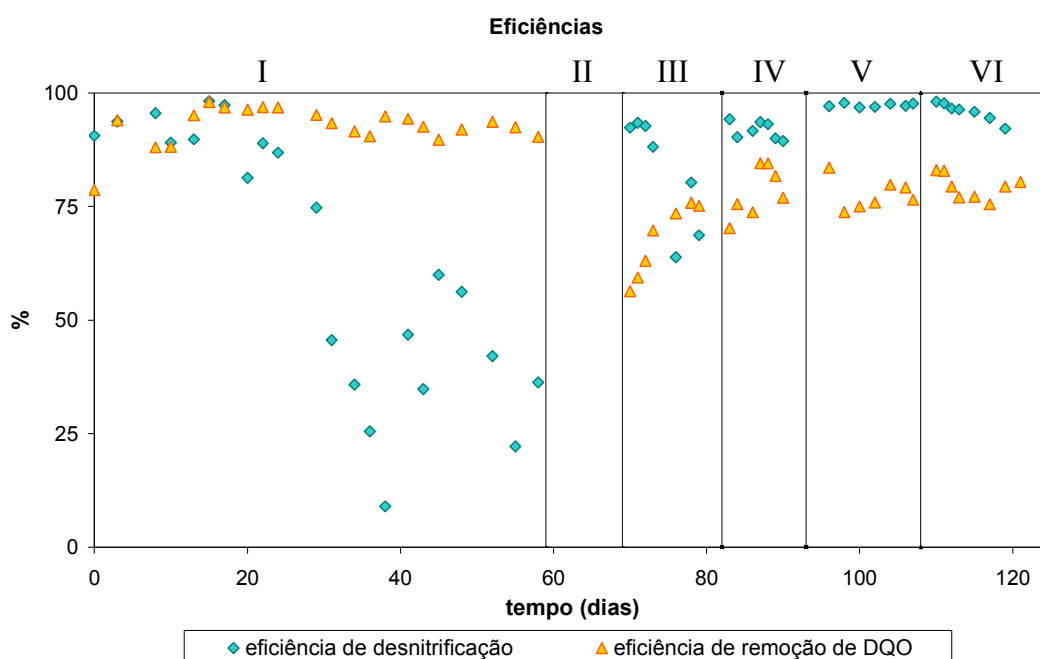


Figura 5.12. Eficiências de remoção de DQO e de nitrogênio no RD.

Ao se estabelecer o processo com uma carga de  $300 \text{ mgN-NO}_3^- \cdot (\text{L.d})^{-1}$  Fase VI, atingiu-se eficiências de remoção de nitrogênio acima de 90 % e de remoção de DQO próximas a 80%. Após 120 dias de operação fez-se a união dos reatores.

### 5.2.2 Dados experimentais obtidos na segunda etapa do experimento – Reatores Unidos

Os resultados obtidos nos reatores após o acoplamento dos reatores encontram-se na Figura 5.13 para o reator nitrificante e na Figura 5.14 para o reator desnitrificante, onde são apresentados os dados de pH e das concentrações das formas de nitrogênio: amônio, nitrito, nitrato e nitrogênio gasoso. As tabelas com os dados das concentrações de entrada, saída, bem como conversão do amônio introduzido nos reatores são apresentadas no Anexo 07.

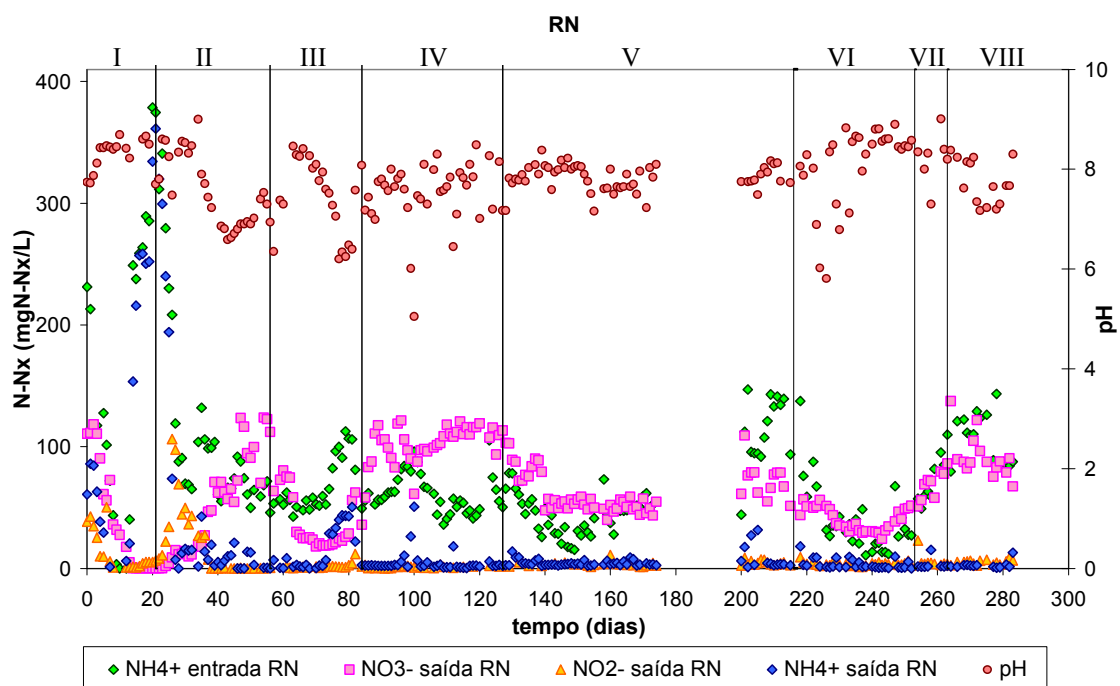


Figura 5.13. Acompanhamento das formas nitrogenadas na entrada e saída do Reator Nitrificante (RN).

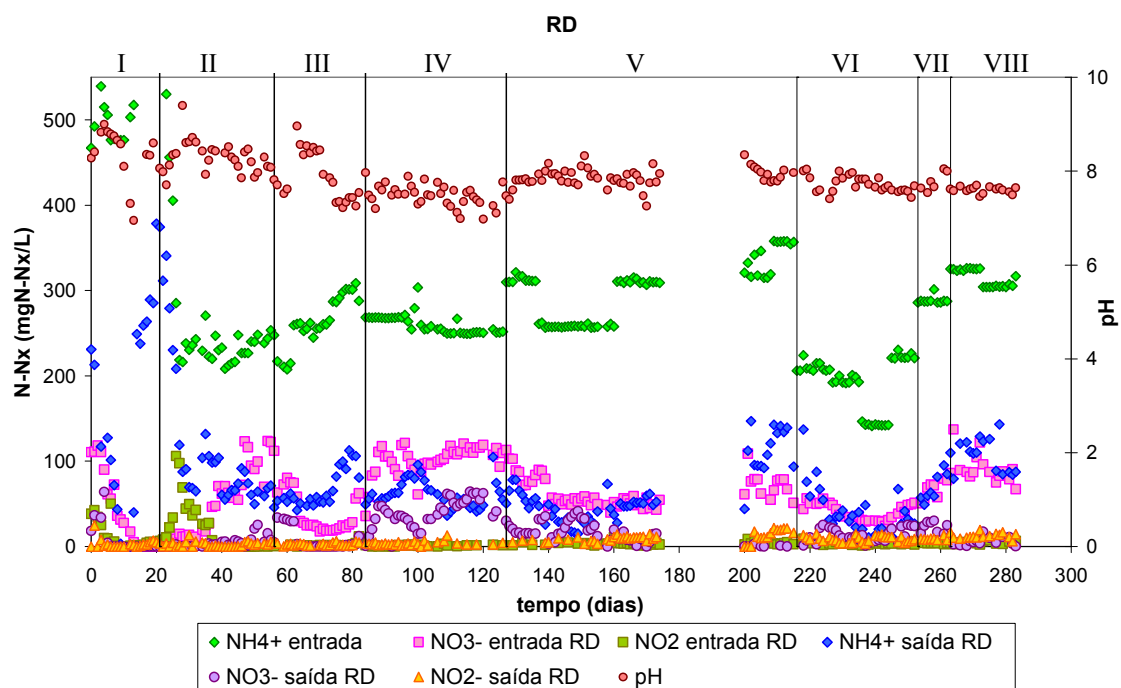


Figura 5.14. Acompanhamento das formas nitrogenadas na entrada e saída do Reator Desnitrificante (RD).

Durante todo o período de operação dos reatores acoplados o TRH utilizado foi de 2 dias. A variação da carga aplicada se deu por modificações da concentração da solução de alimentação, como demonstrado na Tabela 5.5, relembrando:

Tabela 5.5. Cargas de N aplicadas aos reatores durante o período em que os reatores estiveram unidos.

Etapa	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
Carga de N $\text{mg N-NH}_4^+ \cdot (\text{L} \cdot \text{dia})^{-1}$	240	110	125	130	140	100	145	150

No início da operação dos reatores recém acoplados (Etapa I), operados com efluente sintético a uma carga de  $250 \text{ mgN-NH}_4^+ \cdot (\text{L} \cdot \text{dia})^{-1}$ , observou-se uma queda na concentração de amônio nos reatores RD e RN simplesmente pelo efeito de diluição. Em seguida observou-se uma diminuição

drástica no consumo do íon amônio e a permanência do pH em valores acima de 8,0, resultando na inibição da nitrificação, processo que depende em muito do controle de pH realizado. SCHMIDELL & SPILLER (2005) relatam que o aumento do pH, quando se tem amônio no meio, desloca o equilíbrio para a amônia livre, aumentando os níveis de amônia livre no sistema e resultando na inibição tanto da ação do *Nitrobacter* como da ação do *Nitrosomonas*. O controle do pH é um dos fatores mais decisivos na eficácia do processo de nitrificação devido às possíveis flutuações da forma de nitrogênio introduzida ao reator. Em pH abaixo de 7,0 há a ocorrência de ácido nitroso não dissociado, enquanto que acima de 8,5 há predominância da amônia livre. Ambas as substâncias são causadoras de inibição da ação bacteriana (FERREIRA, 2000).

Para o RD não houve desencadeamento do processo inibitório, pois nesta etapa ainda não havia nitrato sendo retornado ao mesmo, e por este motivo o processo de desnitrificação não pôde ser observado.

A fim de retomar o consumo de amônia, reduziu-se a carga aplicada ao sistema pela metade,  $125 \text{ mgN} \cdot (\text{L} \cdot \text{dia})^{-1}$  (Etapa II). Esta estratégia resultou no estabelecimento gradual do processo de nitrificação, ocorrendo à conversão da amônia a nitrato e a diminuição do pH do meio para valores inferiores a 8,0. Todo este período para o estabelecimento do processo (aproximadamente 60 dias), foi considerado longo, devido principalmente à inibição causada pelos altos valores de pH atingidos. Ao se realizar um controle mais apurado do pH verificou-se, a partir do dia 36, a ocorrência do processo de nitrificação e por conseqüência o aumento da concentração de nitrato na entrada do RD. Embora estivesse ocorrendo o aumento das concentrações de nitrato na entrada do RD as concentrações de saída de nitrato continuaram baixas, em torno de  $5 \text{ mgN-NO}_3^- \cdot \text{L}^{-1}$ , comprovando a ocorrência do processo de desnitrificação.

Quando os reatores alcançaram um período estável (após o dia 56) a alimentação foi substituída por uma solução composta por 2/3 de efluente sintético e 1/3 de efluente real diluído 4 vezes, proveniente da Estação de Tratamento de Dejetos da Embrapa Suínos e Aves (Etapa III). Neste período observaram-se no sistema durante os dias 64 a 73 altas eficiências de remoção de nitrogênio, Indicando o estabelecimento do processo de desnitrificação.

Após o dia 73 observou-se um decréscimo dos valores de pH. Após a realização do balanço de massa para o RN, constatou-se que havia carência de fonte de carbono para as bactérias autotróficas.

Para suprir os microrganismos de fonte de carbono e manter a uma melhor distribuição da alcalinidade no processo, a partir do dia 84, 150 mL de uma solução com bicarbonato nas quantidades apresentadas na relação estequiométrica proposta por Henze *et al.* (1997) foi alimentada no RN, ao longo do dia. Após alguns ajustes de vazão conseguiu-se manter o pH dos reatores dentro da faixa ótima e suprir o RN com a alcalinidade requerida.

Neste mesmo momento fez-se a substituição da alimentação por 1/3 de efluente sintético e 2/3 de efluente real diluído 4 vezes (Etapa IV). Durante esta etapa, embora o processo de nitrificação estivesse ocorrendo a contento, observa-se um acúmulo de nitrato nos reatores. Este fato pode ser resultado das mudanças realizadas na composição da solução de alimentação do sistema, havendo também variações nos valores de pH principalmente do reator nitrificante, tornando necessário que os microrganismos se adaptassem a esta nova condição.

A partir do dia 127, quando os microrganismos já estavam adaptados à alimentação com solução composta por 1/3 de efluente sintético e 2/3 de efluente real, a alimentação do sistema passou a ser realizada com 100% do efluente real diluído 4 vezes (Etapa V). Nesta etapa, após um breve período de instabilidade, de aproximadamente 12 dias, o sistema atingiu a estabilidade e manteve-se assim. Após permanecer com as mesmas características por 34 dias, um tempo considerado longo, caracterizando assim um período estável no processo, parou-se a alimentação contínua no sistema e realizaram-se os ensaios cinéticos de nitrificação e de desnitrificação como descrito no item 4.8. Os resultados obtidos nos ensaios estão descritos no item 5.2.3. Estes ensaios cinéticos duraram 26 dias.

Após a realização dos ensaios cinéticos retomou-se a alimentação do sistema, com o mesmo lote de efluente 100 % real diluído 4 vezes. Observa-se que o reator respondeu prontamente ao retorno da alimentação contínua realizada com efluente real.

A partir do dia 216 (Etapa VI) iniciou-se a alimentação com um novo lote de efluente, com uma menor relação carbono:nitrogênio como apresentado

na Tabela 4.1. A solução de alimentação utilizada era composta por efluente 100 % real diluído 4 vezes.

Este novo lote de efluente possuía uma relação DQO:N e concentrações de amônio e de O<sub>2</sub> menores do que as apresentadas pelo efluente anterior. Mesmo com estas diferenças de composição as eficiências atingidas foram similares às obtidas anteriormente.

Após o estabelecimento desta fase passou-se a realizar uma diminuição da diluição do efluente. Então, a partir do dia 253, a solução de alimentação passou a ser composta por efluente 100% real diluído 3 vezes, esta etapa durou apenas 10 dias.

Na etapa VIII, utilizava-se como solução de alimentação o efluente diluído 2 vezes. A partir do dia 304 passou-se a utilizar o efluente proveniente do lote 3. Este efluente possuía uma menor concentração de carbono e de nitrogênio do que os efluentes utilizados anteriormente. A análise das Figuras 5.13 e 5.14 mostram que mesmo operando com efluente diluído 2 vezes, os processos de nitrificação e de desnitrificação já estavam estabelecidos e as alterações na composição da solução de alimentação não acarretaram mudanças no comportamento dos reatores em relação ao consumo dos substratos e as eficiências de remoção atingidas.

A Figura 5.15 apresenta um gráfico com as eficiências de remoção de nitrogênio observadas para o sistema combinado de nitrificação/desnitrificação durante todo o período em que os reatores estiveram conectados.



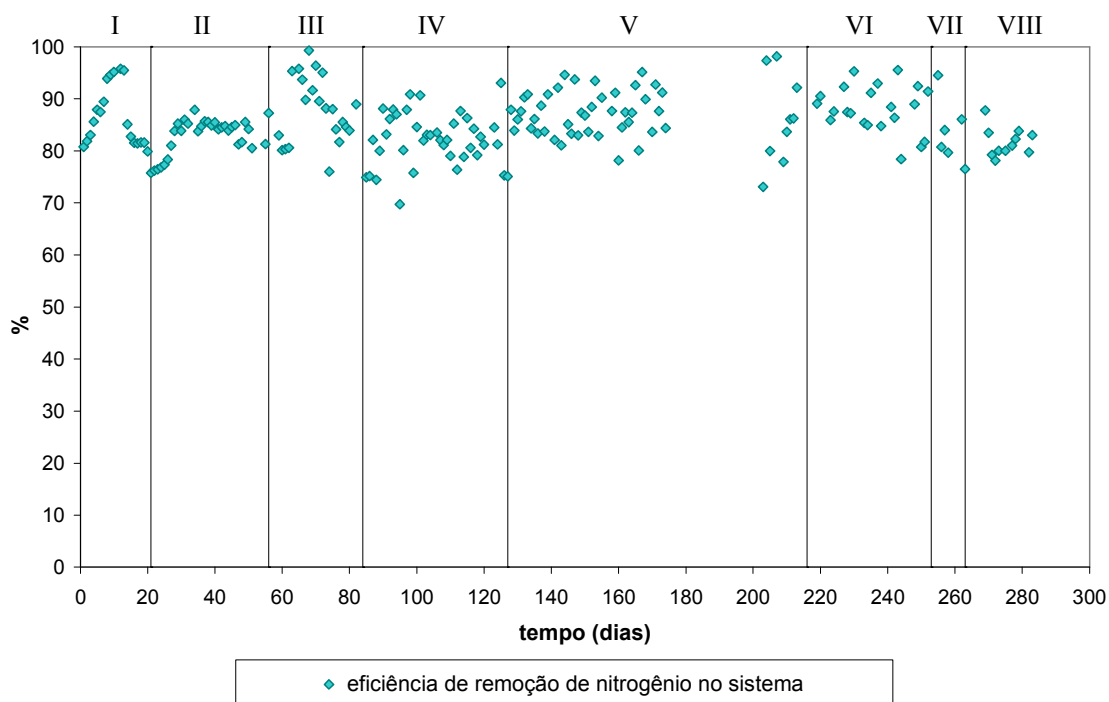


Figura 5.15. Eficiências de remoção de  $\text{N-NH}_4^+$  atingidas no sistema.

Durante a operação dos reatores conseguiu-se atingir eficiências de remoção próximas a 80 % para a remoção de nitrogênio amoniacal. Estes valores são similares à eficiência de remoção de nitrogênio máxima teórica de 78 % apresentada por TEIXEIRA (2006) quando se aplica ao sistema uma razão de reciclo igual a 3,5.

Além da análise do comportamento do sistema com relação ao estabelecimento do processo de remoção de nitrogênio, é importante avaliar o comportamento da matéria orgânica. A Figura 5.16 apresenta as curvas de acompanhamento da DQO na entrada e saída dos reatores RD e RN, além da eficiência da remoção de DQO no sistema de reatores.

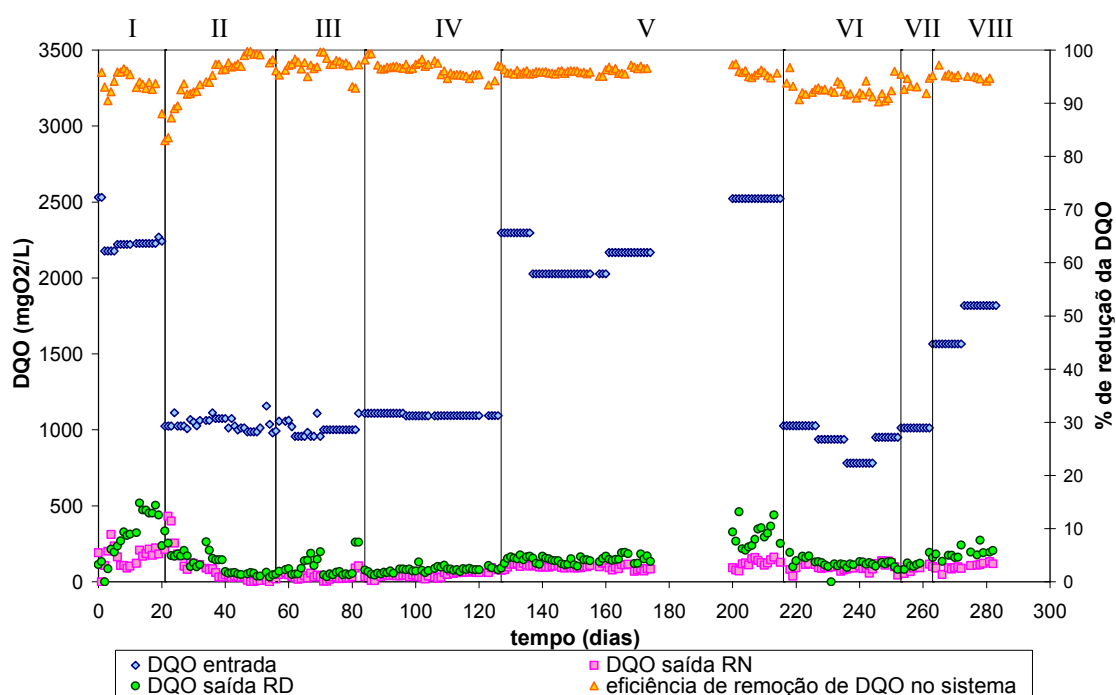


Figura 5.16. Acompanhamento da DQO na entrada do sistema e saída do Reator Desnitrificante (RD) e do Reator Nitrificante (RN).

A variação da carga de DQO aplicada se deu por modificações da concentração da solução de alimentação, como demonstrado na Tabela 5.6, relembrando:

Tabela 5.6. Cargas de DQO aplicadas aos reatores durante o período em que os reatores estiveram unidos.

Etapa	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
Carga de DQO mg O <sub>2</sub> .(L.dia) <sup>-1</sup>	1130	520	500	560	1100	470	510	800

Observa-se que após um breve período de instabilidade inicial (Etapa I), houve em seguida o estabelecimento do processo, com degradação quase total dos compostos orgânicos, independentemente das instabilidades do processo de desnitrificação. Pode-se afirmar que a remoção de DQO mais significativa ocorre no reator desnitrificante. No reator nitrificante observa-se

um baixo consumo de matéria orgânica, que pode ser associado à atividade heterotrófica de alguns microrganismos remanescentes no sistema.

Para se avaliar a influência da relação DQO:N no processo de nitrificação/desnitrificação, é importante observar que ao se utilizar uma fonte de carbono sintética, como acetato, a relação estequiométrica é igual a aquela proposta por MATEJU *et al.* (1992) de 3,5g DQO:1g N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, enquanto que para uma fonte de matéria orgânica complexa, como o efluente real esta relação é igual a proposta por HENZE *et al.* (1997) de 4,5gDQO:1gN-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>. Como a alimentação dos reatores foi modificada ao longo do experimento, as diferentes relações DQO:N puderam ser calculadas e associadas ao desempenho dos reatores. Os valores destas relações em cada uma das fases operacionais encontram-se na Tabela 5.7.

Tabela 5.7. Relações DQO:N impostas ao sistema de reatores nas diferentes etapas.

<b>Etapas</b>	<b>I</b>	<b>II</b>	<b>III</b>	<b>IV</b>	<b>V</b>	<b>VI</b>	<b>VII</b>	<b>VIII</b>
Relações mgDQO:mgN-Nx	4,55	4,66	4,05	4,03	7,66	4,91	3,67	5,02

A análise conjunta da eficiência do processo de remoção de nitrogênio e de DQO, apresentadas nas Figuras 5.15 e 5.16, e das relações DQO:N para as diferentes etapas do processo, mostram que durante as etapas I e II, quando se utilizou somente acetato como fonte de carbono orgânico, operou-se com relação DQO:N acima da relação estequiométrica proposta por MATEJU *et al.* (1992), e durante as etapas V, VI, VIII e IX, quando se utilizou efluente real, operou-se acima da relação estequiométrica proposta por HENZE *et al.* (1997). As relações DQO:N das etapas III e IV não podem ser comparadas com as relações estequiométricas de MATEJU *et al.* (1992) e de HENZE *et al.* (1997), pois nestes períodos utilizou-se uma solução de alimentação composta por uma mistura entre efluente sintético e efluente real.

Mesmo operando com relações DQO:N acima da estequiométrica manteve-se a alta eficiência de remoção de matéria orgânica, indicando haver outra rota metabólica para consumir a matéria orgânica excedente àquela

necessária para a realização do processo de desnitrificação. Provavelmente a digestão anaeróbia foi capaz de co-existir com a desnitrificação utilizando esta matéria orgânica remanescente. Apenas na Etapa VII a relação utilizada foi menor do que a relação estequiométrica, mas este fato não alterou a eficiência de remoção de carbono e nitrogênio.

Durante a operação do sistema observam-se alguns períodos de estabilidade, tanto para a remoção de DQO (Figura 5.15) quanto para a remoção de nitrogênio (Figuras 5.13 e 5.14), sendo sintetizados na Tabela 5.8.

Tabela 5.8. Eficiências de remoção durante os períodos de estabilidade no processo durante a operação dos reatores.

<b>Etapa</b>	<b>III</b>	<b>V</b>	<b>VI</b>	<b>VIII</b>
Período considerado para a realização das observações (em dias)	64 -73	140 -160	223-241	263-283
Solução de alimentação	2/3 de efluente sintético e 1/3 de efluente real diluído 4 vezes	1/3 de efluente sintético e 2/3 de efluente real diluído 4 vezes	Efluente 100% real diluído 4 vezes	Efluente 100% real diluído 2 vezes
Cargas	125 mg N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> .(L.dia) <sup>-1</sup> 500 mg O <sub>2</sub> .(L.dia) <sup>-1</sup>	130 mg N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> .(L.dia) <sup>-1</sup> 1000 mg O <sub>2</sub> .(L.dia) <sup>-1</sup>	100 mg N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> .(L.dia) <sup>-1</sup> 470 mg O <sub>2</sub> .(L.dia) <sup>-1</sup>	150 mg N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> .(L.dia) <sup>-1</sup> 800 mg O <sub>2</sub> .(L.dia) <sup>-1</sup>
Relação DQO:N	4	7,8	4,7	5,33
Eficiências de remoção de Nitrogênio	95%	87%.	88%	81%
Eficiências de remoção de DQO	97%	95%	92%	94%

### 5.2.3 Ensaios Cinéticos de Desnitrificação e de Nitrificação

Após o estabelecimento do processo com operação utilizando efluente real diluído 4 vezes, ao fim de 168 dias de operação dos reatores unidos, realizaram-se ensaios para avaliar a velocidade de consumo do substrato devido ao processo de nitrificação e de desnitrificação em cada um dos reatores. Optou-se por realizar ensaios em batelada, com a utilização de meio sintético preparado como descrito no item 4.4. Durante todo o período em que os reatores estiveram separados foi realizada a alimentação diária na forma de batelada, com as mesmas concentrações utilizadas para a realização dos ensaios cinéticos.

Não foram calculadas velocidades específicas para os ensaios realizados, pois os reatores eram lacrados por placas perfuradas e continham tinham material suporte para o crescimento aderido, não sendo possível avaliar a concentração celular no interior dos mesmos.

Para a realização do ensaio de nitrificação no RN, fez-se a alimentação de 100 ml de meio, resultando em um volume reacional de 1,1 L, com concentração inicial próxima a  $170 \text{ mg N-NH}_4^+ \cdot \text{L}^{-1}$ . A capacidade nitrificante no reator foi avaliada através do consumo de substrato ( $\text{NH}_4^+$ ) e formação de produto ( $\text{NO}_3^-$ ) ao longo do tempo. No ensaio de nitrificação não se mediu o consumo de oxigênio dissolvido, devido ao fato de que a agitação deste reator se dá por aeração, não tendo outro sistema de agitação, e podendo assim ocasionar imprecisão nas medidas de OD. Os resultados obtidos estão apresentados na Figura 5.17.

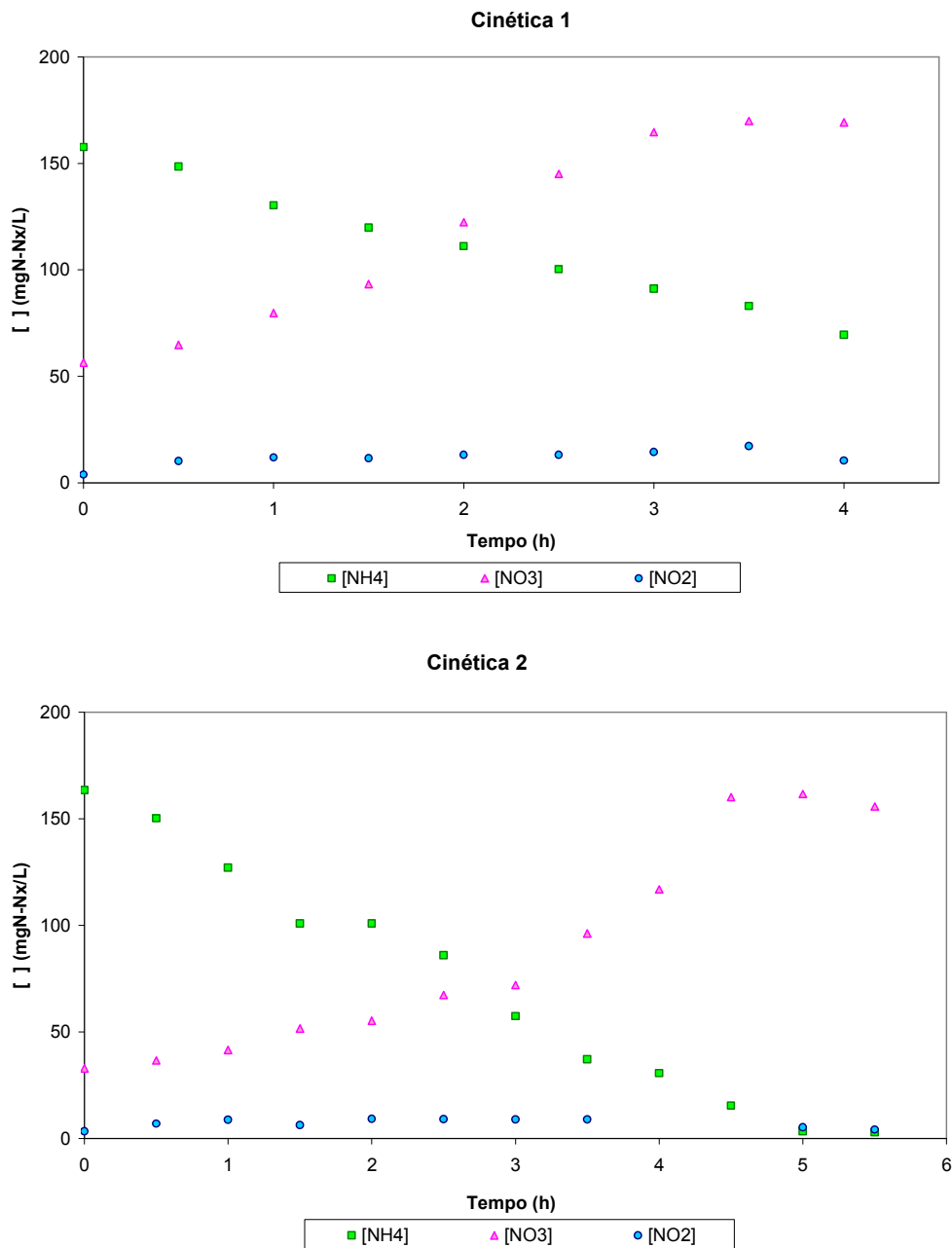


Figura 5.17. Acompanhamento das formas de nitrogênio ao longo do tempo, para as cinéticas 1 e 2 realizadas no reator nitrificante.

Foram realizados dois ensaios cinéticos de nitrificação para se avaliar a reprodutibilidade do comportamento das curvas de consumo de substrato e formação de produto ao longo do tempo. O espaçamento de tempo entre os ensaios foi de 5 dias.

Analisando-se os gráficos da Figura 5.17, observa-se que o consumo mais acentuado de amônio ocorreu no período de 5h. Neste mesmo período, a

concentração de nitrato aumentou progressivamente. A concentração de nitrito não sofreu mudanças significativas ao longo do teste, permanecendo em valores baixos. A conversão total do íon amônio a nitrato, comprova a ocorrência do processo de nitrificação.

Como o ensaio foi realizado com uma carga de N similar à aplicada ao reator, pode-se afirmar que o RN estava apto a receber um aumento de carga, pois o consumo do nitrogênio introduzido no reator se deu com apenas 1/5 do tempo destinado à realização do processo.

A velocidade de consumo de substrato foi determinada a partir dos valores de inclinação das tangentes das respectivas curvas de concentração de amônio, apresentadas na Figura 5.17. A velocidade média de consumo de substrato para a cinética 1 foi de  $21,5 \text{ mgN-NH}_4 \cdot (\text{L} \cdot \text{h})^{-1}$  e para a cinética 2 foi de  $31 \text{ mgN-NH}_4 \cdot (\text{L} \cdot \text{h})^{-1}$ . Demonstrando que os microrganismos estavam melhor adaptados quando se realizou a segunda cinética.

Para a realização do ensaio de desnitrificação no RN, também se fez à alimentação de 100 ml de meio, resultando em um volume reacional de 1,1 L, com concentração próxima a  $200 \text{ mgN-NH}_4^+ \cdot \text{L}^{-1}$ , concentração próxima à utilizada quando os reatores operavam em conjunto. A avaliação da realização da capacidade desnitrificante no reator foi avaliada através do acompanhamento do consumo de substrato ( $\text{NO}_3^-$  e DQO) ao longo do tempo.

Foram realizados três ensaios cinéticos de desnitrificação para se avaliar a reprodutibilidade do comportamento das curvas de consumo de substrato ao longo do tempo. O espaçamento de tempo entre o primeiro e o segundo ensaio foi de 5 dias e entre o segundo e o terceiro foi de 4 dias. Os resultados para os três ensaios realizados estão apresentados na Figura 5.18.

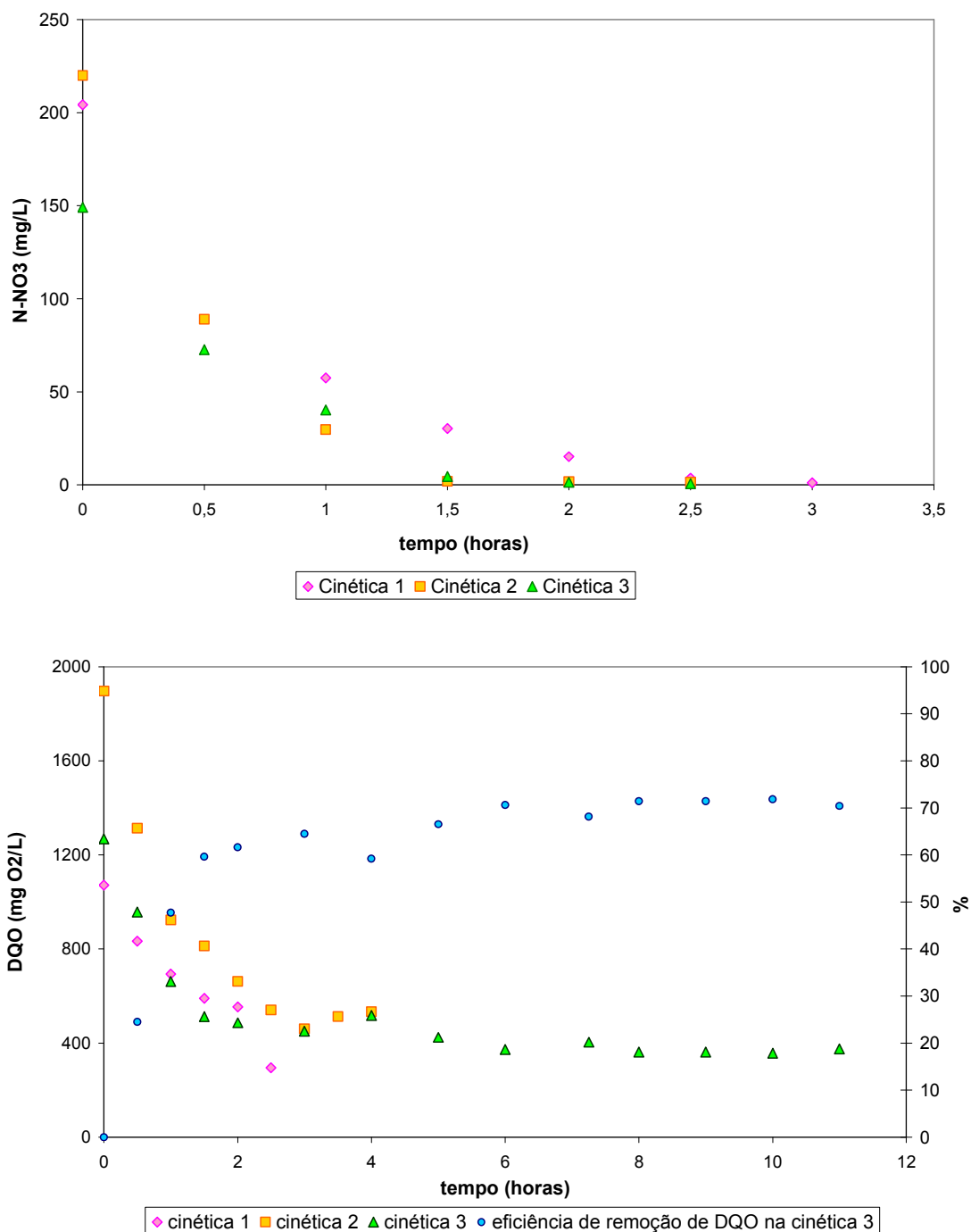


Figura 5.18. Acompanhamento das formas de nitrogênio e DQO ao longo do tempo, para as cinéticas 1, 2 e 3, realizadas no reator desnitrificante.

Analisando-se os gráficos da Figura 5.18, observa-se que o consumo mais acentuado de nitrato e de DQO ocorreu no período de 2h, período em que ocorre o consumo de todo o nitrato adicionado ao ensaio. Para avaliar melhor o comportamento da DQO após as primeiras horas de realização do teste



realizou-se a cinética 3, que durou 11 horas, após 2,5 horas de ensaio, como não se tinha mais nitrato presente, somente a DQO continuou a ser monitorada.

A análise das curvas de DQO para as cinéticas realizadas permite afirmar que o consumo efetivo da DQO no sistema se dá através do processo de desnitrificação, pois após o término da desnitrificação, após aproximadamente 2,5 horas de teste, a velocidade de consumo de DQO reduziu drasticamente. A curva de eficiência construída para a cinética 3 (Figura 5.18), mostra que o maior consumo de DQO se deu de fato nas primeiras 2,5 horas, atingindo o valor de 64% de consumo da DQO fornecida no início do experimento. Embora após 11 horas de ensaio este consumo tinha aumentado para 70 %, indicando que o restante da DQO ainda deveria ser degradado nas 13 horas restantes, para que se atingissem os mesmos valores de remoção de quando os reatores estavam conectados (~ 90%). Esta é uma observação importante para se determinar até quanto se pode reduzir o TRH do sistema de reatores conectados para se atingir as mesmas eficiências de remoção de DQO.

Como o ensaio foi realizado com uma carga de N similar à aplicada ao reator, com base nos resultados apresentados para as cinéticas de desnitrificação pode-se afirmar que o RD estava apto a realizar o processo de em um menor tempo, porém estudos para se avaliar qual o tempo necessário para a remoção total da DQO devam ser realizados antes.

A velocidade inicial de consumo de substrato foi determinada a partir dos valores de inclinação das tangentes das respectivas curvas de concentração de amônio, nas primeiras 1,5 horas. A velocidade inicial de consumo de substrato para o nitrato foi de aproximadamente  $120 \text{ mgN-NO}_3^- \cdot (\text{L.h})^{-1}$  e para a DQO foi de  $414 \text{ mgO}_2 \cdot (\text{L.h})^{-1}$

## 6 CONCLUSÕES

A utilização de um inóculo proveniente de um sistema de lodos ativados, quando se utilizou o meio nutriente específico para o processo de nitrificação e para o processo de desnitrificação, propiciou a seleção de microrganismos específicos para realizar cada um dos dois processos. Ao fim deste período as eficiências obtidas eram de 80% de conversão de  $\text{N-NH}_4^+$  a  $\text{N-NO}_3^-$  no reator nitrificante e de 90% de remoção de DQO no reator desnitrificante.

O controle de pH mostrou ser é um dos parâmetros mais importantes no controle deste processo, variações fora da faixa de 7 – 8,5 de pH devem ser evitadas, pois podem desestabilizar totalmente o processo.

Ao se realizar os ensaios cinéticos nos reatores depois de estabelecido o processo combinado de nitrificação e desnitrificação atingiram-se velocidades médias de  $26 \text{ mgN-NH}_4^+(\text{L.h})^{-1}$  para o processo de nitrificação e velocidades iniciais de  $120 \text{ mgN-NO}_3^-(\text{L.h})^{-1}$  e  $414 \text{ mgO}_2(\text{L.h})^{-1}$  para o processo de desnitrificação. Velocidades bem maiores do que as obtidas na partida dos reatores,  $13,5 \text{ mgN-NH}_4^+(\text{L.h})^{-1}$  para a nitrificação e  $23 \text{ mgN-NO}_3^-(\text{L.h})^{-1}$  e  $52,5 \text{ mgO}_2(\text{L.h})^{-1}$  para o processo de desnitrificação. Demonstrando a adaptação dos microrganismos aos processos.

Ao fim do experimento as eficiências de remoção de nitrogênio e de DQO do sistema eram de 80 e 90 %, respectivamente. Isto demonstra a alta eficiência do processo combinado para o tratamento do efluente da suinocultura, sem antes necessitar de um tratamento preliminar para a remoção de carbono orgânico.

## **7 SUGESTÕES**

Realizar ensaios cinéticos de nitrificação e de desnitrificação para os reatores após se atingir um período estável de operação com efluente 100% real e sem diluição.

Promover um aumento de carga através da diminuição do Tempo de Retenção Hidráulica (TRH) aplicado ao sistema de reatores, buscando-se atingir a melhor relação entre o TRH e a eficiência de remoção de carbono e nitrogênio.

Realizar estudos acerca da melhor taxa de reciclo aplicada, buscando caracterizar o comportamento dos reatores frente à diferentes taxas de reciclo.

Realizar o acompanhamento analítico do nitrogênio presente na fase gasosa formada durante a desnitrificação.

Quantificar a quantidade de biomassa presente em cada reator e mensurar a quantidade agregada ao material suporte.

## 8 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABELING, U.; SEYFRIED, C.F.. **Anaerobic-Aerobic treatment of high-strength ammonium wastewater – nitrogen removal via nitrite.** *Water Sci. Technol.* Vol.26, nº 5-6, p. 1007-1015, 1992.

ABREU, A. F.; CATUNDA, Y. S. C.; GUIMARÃES, P.; van HAANDEL, A. **Uso da Respirometria para a Determinação Experimental da Cinética de Nitrificação** XXVII Congresso Interamericano de Engenharia Sanitária e Ambiental. 2000.

APHA, AWWA, WEF. **Standard methods for the examination of water and wastewater.** 19th ed. American Public Health Association. Washington, DC. 1995.

CAMPOS, J. L.; GARRIDO-FERNÁNDEZ, J. M.; MÉNDEZ, R.; LEMA, J. M. **Nitrification at high ammonia loading rates in an activated sludge unit.** *Bioresourse Technology*, v. 68, p. 141-145. 1999.

CATALDO, D. A.; HAROON, M.; SCHRADER, L. E.; YOUNGS, V. L. **Rapid colorimetric determination of nitrate in plant tissue by nitration of salicylic acid.** *Comum Soil Sci Plant Anal.* 6:71-80. 1975.

ETCHEBEHERE, C. **Microbiologia, Ecologia e Bioquímica.** V Curso de Tratamento Biológico de Resíduos, Capítulo VI – Remoção de Nitrogênio, Florianópolis – SC, 2005.

FERREIRA, E. S. **Cinética Química e Fundamentos dos Processos de Nitrificação e Desnitrificação Biológica.** XXVII Congresso Interamericano de Engenharia Sanitária e Ambiental. 2000.

FERRETTI, E. C. **Estudo da Influência da Relação  $S_0/X_0$  na Determinação da Atividade Específica de Bactérias Nitrificantes.** Dissertação de Mestrado.

Departamento de Engenharia Química e de Alimentos. Universidade Federal de Santa Catarina. 2005

GARBOSSA, L.H. P. **Desenvolvimento e Avaliação de Sistema de Leito Fixo – Reator Misto Radial Seguido do Reator Anóxico Horizontal – para Remoção de Matéria Orgânica e de Nitrogênio de Esgoto Sanitário.** Universidade de São Paulo. Escola de Engenharia de São Carlos. Departamento de Hidráulica e Saneamento. São Carlos, 2003.

HAGOPIAN D.S., RILEY J.G. **A closer look at the bacteriology of nitrification.** Aquacultural Engineering 18, p. 223–244. 1998

HENZE, M.; HARREMOES, P.; JANSEN, J. C.; ARVIN, E. **Wastewater treatment – Biological and chemical process.** Springer Verlag, 2a Edição, Alemanha, 1997.

ISOLDI, L. A.; KOETZ, P. R. **Tratamentos biológicos para remoção de matéria carbonada e nitrogenada.** Revista eletrônica Mestr. Educ. Ambient. ISSN 1517-1256, V. 12. 2004.

JETTEN, M.S.M.; STROUS M.; van DE PAS-SCHOONEN K.T.; SCHALK J.; van DONGEN U.G.J.M.; van DE GRAAF A. A.; LOGEMANN S.; MUYZER G.; van LOOSDRECHT M.C.M.; KUENEN J.G. **The anaerobic oxidation of ammonium.** FEMS Microbiology Reviews 22 (1999) 421-437

JIANLONG W.; JING K. **The characteristics of anaerobic ammonium oxidation (ANAMMOX) by granular sludge from an EGSB reactor.** Process Biochemistry 40 (2005) 1973–1978

KRAUSE, L. G. T. **Influência das relações DQO/N e  $S_0/X_0$  na atividade de microrganismos desnitrificantes.** Dissertação de Mestrado. Departamento de Engenharia Química e de Alimentos. Universidade Federal de Santa Catarina. 2006

KIELING, D. D. **Estudo da Remoção Biológica de Nitrogênio a Partir de Lodo Nitrificante Cultivado em Meio Autotrófico Sob Condições Anóxicas.** Tese de mestrado. Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico, Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos, Pós-graduação em Engenharia Química. 2004

KOREN D.W.; GOULD W.D.; BÉDARD P. **Biological removal of ammonia and nitrate from simulated mine and mill effluents.** Hydrometallurgy 56\_2000.127–144

KUNZ A.; OLIVEIRA P. A. V. **Aproveitamento de dejetos de animais para geração de biogás.** Revista política agrícola, Ano XV, Nº 3, p. 28 – x, Jul./Ago./Set. 2006

KUNZ, A. **Impactos sobre a disposição inadequada de dejetos de animais sobre a qualidade de águas superficiais e subterrâneas.** In: Anais do II simpósio nacional sobre o uso da água na agricultura. Passo Fundo. UFP. 6p. 2006

MAHAN, B. M.; MYERS, R.J. **Química um curso universitário**, 4ª edição, editora Edgard Blücher Ltda. São Paulo, 1993

MATEJU, V.; CIZINSKA, S.; KREJCI, J.; JANOCH, T. **Biological water denitrification review.** Enzyme and microbial technology 14, p170 – 183. 1992.

MENDONÇA, L. C. **Microbiologia e Cinética de Sistemas de Lodos Ativados como Pós-tratamento de Efluente de Reator Anaeróbio de Leito Expandido.** Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo, Escola de Engenharia de São Carlos, Departamento de Hidráulica e Saneamento. 2002.

PRATES, K.V.M.C. **“Verificação da Produção Biológica de Nitrogênio a Partir de Lodos Anaeróbios Granulados Cultivados em Meio Contendo Nitrogênio Amoniacal e Baixas Concentrações de Compostos Orgânicos”.**

Dissertação (Mestrado). Escola de Engenharia de São Carlos – Universidade de São Paulo. 1997.

RA M, C. S.; LO K. V.; SHIN J. S.; OH J. S.; HONG B. J. **Biological Nutrient Removal With An Internal Organic Carbon Source In Piggery Wastewater Treatment**. Wat. Res. Vol. 34, No. 3, pp. 965 – 973, 2000

SANTOS, P. I.A. **Remoção de DQO e de nitrogênio, e estudo dos consórcios microbianos em sistema com três reatores sobrepostos, em série, alimentado com esgoto sanitário**. Dissertação de mestrado. Universidade de São Paulo, Escola de Engenharia de São Carlos, Departamento de Hidráulica e Saneamento. 2004.

SANTANA, F. B. **Remoção Combinada de Nitrogênio e Enxofre sob Aeração Intermitente**. Qualificação ao Doutorado. Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico, Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos, Pós-graduação em Engenharia Química. 2005.

SCHIMIDELL, W.; SPILLER, V. R. **Processos de Eliminação de Nitrogênio**, V Curso de Tratamento Biológico de Resíduos, Capítulo VI – Remoção de Nitrogênio, Florianópolis – SC, 2005.

SCHMIDT I.; SLIEKERS O.; SCHMID M.; BOCK E.; FUERST J.; KUENEN J.G.; JETTEN M. S. M.; STROUS M. **New concepts of microbial treatment processes for the nitrogen removal in wastewater**. FEMS Microbiology Reviews 27 (2003) 481-492

TAKEMOTO S. Y. **Pré-tratamento de lodos biológicos gerados nos processos de lodos ativados para o aumento da sua biodegradabilidade através de hidrólises enzimáticas, térmica e alcalina**. Tese de Doutorado. Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos. Universidade Federal de Santa Catarina. 2006

TRABULSI, L.R.; ALTERTHUM, F.; GOMPERTZ, O. F.; CANDEIAS, J. A. N.; **Microbiologia**. 3ª edição, editora Atheneu, São Paulo, 1999

TEIXEIRA, R.M. **Remoção de nitrogênio de efluentes da indústria frigorífica através da aplicação dos processos de nitrificação e desnitrificação em biorreatores utilizados em um sistema de lagoas de tratamento**. Tese de Doutorado. Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos. Universidade Federal de Santa Catarina. 2006

VERSTRAETE, W.; KUAI, L. **“Ammonium Removal by the Oxygen-Limited Autotrophic Nitrification-Denitrification System”**. Applied and Environmental Microbiology, p. 4500-4506. 1998.

VERSTRAETE W.; PHILIPS S. **Nitrification-denitrification processes and technologies in new contexts**. Environmental Pollution 102, SI (1998) 717-726

VOGUEL, A. I. **Análise Inorgânica Quantitativa**. 4ª Ed., Guanabara, RJ. 1981.

ZDRADECK, C. P.; SCHMIDELL, W.; SOARES, H.M. **Determinação da concentração de sólidos totais: comparação entre os resultados obtidos em estufa convencional e em forno de microondas**. Encontro Nacional sobre Metodologias de Laboratório – Anais. Pg. 36, 2006.

ZDRADECK, C. P. **Seleção de linhagens oxidadoras de amônio e remoção de nitrogênio via nitrito em reator descontínuo alimentado (SBR), sob condições de limitação de oxigênio**. Tese de Doutorado. Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos. Universidade Federal de Santa Catarina. 2005.

WRAGE, N.; VELTHOF, G. L.; VAN BEUSICHEM, M. L.; OENEMA, O. **Role of nitrifier denitrification in the production of nitrous oxide**. Soil Biology & Biochemistry 33 (2001) 1723 – 1732.



YE R. W.; THOMAS S. M. **Microbial nitrogen cycles: physiology, genomics and applications. Current Opinion in Microbiology 4** (2001) 307–312

WANG, J.; BALTZIS, B.; LEWANDOWSKI, G., Fundamental **denitrification kinetic studies with *Pseudomonas denitrificans***. Biotech. Bioeng. V 47, p. 27 – 41. 1995.

## 9 ANEXOS

### 9.1 ANEXO 01

Fator de correção para a umidade conferida ao gás metano pela solução de NaOH 5% calculado em função da temperatura segundo o polinômio:

$$f_c = 2.10^{-8}.T^3 - 5.10^{-5}.T^2 - 0,0026.T + 0,9813$$

Os valores da pressão parcial da H<sub>2</sub>O numa solução de NaOH 5% a várias temperaturas foram extraídas de Perry e Green (1999) e a interpolação feita por Santana (2002).

Valores utilizados para os cálculos de volume de gás metano produzido nos ensaios de atividade metanogênica.

Temperatura (°C)	Fator de correção (f <sub>c</sub> )
10	0,9503
11	0,9467
12	0,9429
13	0,9391
14	0,9352
15	0,9311
16	0,9270
17	0,9227
18	0,9184
19	0,9140
20	0,9095
21	0,9048
22	0,9001
23	0,8953
24	0,8904
25	0,8854
26	0,8803
27	0,8750
28	0,8697
29	0,8643
30	0,8588

Fonte Santana F.B. (2002)

## 9.2 ANEXO 02

### Ensaio de atividade nitrificante do inóculo

Endógena		Pulso 1		Pulso 2		Pulso 3		Pulso 4		Pulso 5		Pulso 6	
QO <sub>2</sub> X = 0,14		QO <sub>2</sub> X = 1,01		QO <sub>2</sub> X = 1,11		QO <sub>2</sub> X = 1,22		QO <sub>2</sub> X = 1,12		QO <sub>2</sub> X = 1,07		QO <sub>2</sub> X = 1,04	
Tempo	O <sub>2</sub>	Tempo	O <sub>2</sub>	Tempo	O <sub>2</sub>	Tempo	O <sub>2</sub>	Tempo	O <sub>2</sub>	Tempo	O <sub>2</sub>	Tempo	O <sub>2</sub>
min	mg/L	min	mg/L	min	mg/L	min	mg/L	min	mg/L	min	mg/L	min	mg/L
0,00	6,75	0,00	6,25	0,00	5,69	0,00	5,91	0,00	6,02	0,00	6,37	0,00	6,41
0,17	6,51	0,08	5,98	0,08	5,61	0,08	5,68	0,08	5,94	0,08	6,10	0,08	6,31
0,33	6,53	0,17	5,92	0,17	5,52	0,17	5,57	0,17	5,75	0,17	5,99	0,17	6,21
0,50	6,40	0,25	5,90	0,25	5,43	0,25	5,52	0,25	5,63	0,25	5,94	0,25	6,08
0,67	6,41	0,33	5,78	0,33	5,31	0,33	5,49	0,33	5,57	0,33	5,85	0,33	6,02
0,83		0,42	5,75	0,42	5,17	0,42	5,34	0,42	5,41	0,42	5,79	0,42	5,99
1,00	6,38	0,50	5,65	0,50	5,12	0,50	5,25	0,50	5,31	0,50	5,62	0,50	5,89
1,17	6,37	0,58		0,58	5,11	0,58	5,10	0,58		0,58	5,60	0,58	5,75
1,33	6,31	0,67	5,42	0,67	4,95	0,67	5,09	0,67	5,23	0,67	5,51	0,67	5,73
1,50		0,75	5,35	0,75	4,87	0,75	4,97	0,75	5,12	0,75	5,48	0,75	5,60
1,67		0,83	5,32	0,83	4,82	0,83	4,86	0,83	5,06	0,83		0,83	5,54
1,83	6,25	0,92	5,25	0,92	4,70	0,92	4,72	0,92	4,96	0,92	5,28	0,92	5,47
2,00		1,00	5,10	1,00	4,54	1,00	4,65	1,00	4,88	1,00	5,11	1,00	5,41
2,17	6,23	1,08	5,01	1,08	4,51	1,08	4,57	1,08	4,80	1,08	5,08	1,08	5,31
2,33	6,19	1,17	4,98	1,17	4,46	1,17	4,40	1,17	4,68	1,17	5,01	1,17	5,19
2,50	6,18	1,25	4,84	1,25	4,32	1,25		1,25	4,60	1,25	4,96	1,25	5,15
2,67		1,33	4,77	1,33	4,21	1,33	4,29	1,33	4,55	1,33	4,82	1,33	5,05
2,83	6,12	1,42	4,64	1,42	4,18	1,42	4,19	1,42	4,38	1,42		1,42	4,99
3,00		1,50	4,56	1,50	4,10	1,50		1,50	4,29	1,50	4,57	1,50	4,81
3,17	6,08	1,58	4,54	1,58	4,00	1,58	4,00	1,58	4,21	1,58	4,55	1,58	4,76
3,33	6,01	1,67	4,43	1,67	3,84	1,67		1,67	4,13	1,67	4,48	1,67	4,67
3,50	6,01	1,75	4,35	1,75	3,76	1,75	3,74	1,75	4,06	1,75	4,34	1,75	4,55
3,67	5,98	1,83	4,28	1,83	3,65	1,83	3,65	1,83		1,83	4,28	1,83	4,40
3,83		1,92	4,22	1,92	3,50	1,92	3,57	1,92	3,88	1,92	4,18	1,92	4,37
4,00	5,98	2,00	4,11	2,00	3,45	2,00	3,42	2,00	3,76	2,00	4,07	2,00	4,30
4,17	5,91	2,08	4,06	2,08	3,39	2,08	3,26	2,08		2,08	3,95	2,08	
4,33	5,90	2,17	3,93	2,17	3,31	2,17	3,23	2,17	3,58	2,17		2,17	4,15
4,50	5,86	2,25	3,85	2,25	3,16	2,25	3,13	2,25	3,48	2,25	3,85	2,25	
4,67	5,85	2,33	3,77	2,33	3,08	2,33	3,02	2,33	3,34	2,33	3,72	2,33	3,99
4,83		2,42	3,68	2,42		2,42	2,93	2,42	3,27	2,42	3,62	2,42	3,89
5,00	5,82	2,50	3,59	2,50	2,93	2,50	2,87	2,50	3,22	2,50	3,55	2,50	3,79
5,17	5,75	2,58	3,52	2,58		2,58	2,62	2,58	3,11	2,58	3,50	2,58	3,71
5,33	5,78	2,67	3,41	2,67	2,78	2,67	2,59	2,67	3,01	2,67	3,44	2,67	3,64
5,50	5,71	2,75	3,33	2,75	2,66	2,75	2,53	2,75	2,87	2,75	3,32	2,75	3,55
5,67	5,74	2,83	3,28	2,83	2,54	2,83	2,43	2,83	2,79	2,83	3,20	2,83	3,46
5,83	5,71	2,92	3,23	2,92		2,92		2,92	2,67	2,92	3,15	2,92	3,34
6,00		3,00	3,08	3,00	2,42	3,00	2,23	3,00	2,60	3,00	3,03	3,00	3,24
6,17	5,64	3,08	2,97			3,08	2,11	3,08	2,47	3,08	2,91	3,08	3,14
6,33	5,60	3,17	2,87			3,17	1,98	3,17	2,36	3,17	2,85	3,17	3,07

Endógena		Pulso 1		Pulso 2		Pulso 3		Pulso 4		Pulso 5		Pulso 6	
QO <sub>2</sub> X = 0,14		QO <sub>2</sub> X = 1,01		QO <sub>2</sub> X = 1,11		QO <sub>2</sub> X = 1,22		QO <sub>2</sub> X = 1,12		QO <sub>2</sub> X = 1,07		QO <sub>2</sub> X = 1,04	
Tempo	O <sub>2</sub>	Tempo	O <sub>2</sub>	Tempo	O <sub>2</sub>	Tempo	O <sub>2</sub>	Tempo	O <sub>2</sub>	Tempo	O <sub>2</sub>	Tempo	O <sub>2</sub>
6,50	5,58	3,25				3,25	1,88	3,25	2,28	3,25	2,76	3,25	3,01
6,67	5,61	3,33	2,78			3,33	1,85	3,33	2,21	3,33	2,67	3,33	2,94
6,83	5,58	3,42	2,70			3,42	1,70	3,42	2,12	3,42	2,59	3,42	2,86
7,00	5,59	3,50	2,58			3,50	1,60	3,50	2,05	3,50	2,48	3,50	2,76
										3,58	2,41	3,58	2,64
										3,67	2,29	3,67	2,57
										3,75	2,19	3,75	2,50
										3,83	2,12	3,83	2,37
										3,92	2,01	3,92	2,30
										4,00	1,94		

**SST**  
2,50 g/L

**SSV**  
1,82 g/L

Pulso	pH	T °C	N-NH <sub>4</sub> mg/L	QO <sub>2</sub> X + Endog ena	QO <sub>2</sub> X mgO <sub>2</sub> ·(L ·min) <sup>-1</sup>	QO <sub>2</sub> mgO <sub>2</sub> ·(g SSV·min ) <sup>-1</sup>	QN_NH <sub>4</sub> (mgN- NH <sub>4</sub> /gS SV.d)	N-NO <sub>2</sub> mg/L	N-NO <sub>3</sub> mg/L
			0,00		0,00	0,00	0,00		0,00
1,00	7,64	35,50	45,39	1,01	0,87	0,48	213,12		0,00
2,00	7,55	34,60	90,30	1,11	0,97	0,53	235,78		0,00
3,00	7,56	34,60	199,08	1,22	1,08	0,59	263,41		0,00
4,00	7,50	34,00	298,74	1,12	0,98	0,54	237,95	18,94	0,00
5,00	7,54	34,00	481,19	1,07	0,93	0,51	225,78	20,60	0,00
6,00	7,56	34,80	611,51	1,04	0,90	0,50	220,39	24,84	0,00

**Fator de conversão = 3,244 mgO<sub>2</sub>/mgN-NH<sub>4</sub> Segundo Henze –**  
Considerando que toda amônia consumida vai para nitrito

Modelo de Monod: $M_i = (M_{\text{max}} \cdot S) / (S + K_s)$ (dembrapa.sta)		
Final loss: ,00688253 R=,98577 Variance explained: 97,174%		
Estimate	MIMAX 0,54	KS 3,59
Simulação		
N-NH <sub>4</sub>	QO <sub>2</sub>	QN-NH <sub>4</sub>
0,00	0,00	0,00
10,00	0,40	175,82
20,00	0,46	202,55
30,00	0,48	213,37
40,00	0,49	219,22
50,00	0,50	222,89
60,00	0,51	225,41
75,00	0,51	227,98
100,00	0,52	230,61
125,00	0,52	232,22
150,00	0,53	233,30
200,00	0,53	234,67
250,00	0,53	235,50
300,00	0,53	236,06
400,00	0,53	236,76
500,00	0,53	237,18
600,00	0,53	237,46
700,00	0,54	237,66

Modelo de Andrews: $M_i = M_{\text{max}} \cdot S / (S + K_s + ((S^{**2}) / K_I))$ (dembrapa.sta)		
Final loss: ,001314484 R=,99730 Variance explained: 99,460%		
Estimate	MIMAX 0,69	KS 19,59 K <sub>I</sub> 1570,56
Simulação		
N-NH <sub>4</sub>	QO <sub>2</sub>	QN-NH <sub>4</sub>
0,00	0,00	0,00
10,00	0,23	104,01
20,00	0,35	154,81
30,00	0,42	184,44
50,00	0,49	216,63
60,00	0,51	225,98
75,00	0,53	235,61
100,00	0,55	244,84
130,00	0,56	250,03
160,00	0,57	251,89
175,00	0,57	252,09
200,00	0,57	251,69
250,00	0,56	249,20
300,00	0,55	245,48
400,00	0,53	236,56
500,00	0,51	227,17
600,00	0,49	218,00
700,00	0,47	209,27

QN_NH4 máx	Com SSV 252,09 mg N-NH4/gSSV.d
	Com SST 184,07 mg N-NH4/gSST.d
Smax	175,40 mg N-NH4/L

QO2 máx	Com SSV 0,57 mg O2/gSSV.min
	Com SST 0,41 mg O2/gSST.min
Smax	175,40 mg N-NH4/L

## ANEXO 03

### Ensaio de atividade desnitrificante do inóculo

$$\text{DQO:N} = 3,62$$

$$\text{SÓLIDOS} = 0,42264 \text{ gSSV/L}$$

Tempo horas	DQO mgO <sub>2</sub> /L	N-NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> mg/L	N-NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> mg/L	N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> mg/L
0	1827,87	504,82	19,91	4,63
2		496,99	18,09	6,29
4	1627,98	484,89	26,10	5,76
6	1652,71	457,84	29,74	6,35
8	1569,25		29,01	7,83
10	1532,16	455,71	22,82	5,52
12	1482,70	427,95	21,00	5,40
14	1420,88	381,69	39,57	0,48
16	1272,50	332,58	58,86	1,02

Q <sub>NO3-</sub>	20,782	(mg N-NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> /h)
SSV	0,4226	(gSSV/L)
Q <sub>NO3-X</sub>	49,176526 27	(mg N-NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> /g SSV.h)

Q <sub>DQO</sub>	34,223	(mg DQO/h)
SSV	0,4226	(gSSV/L)
Q <sub>DQOX</sub>	80,982016 09	(mg DQO/g SSV.h)

$$\text{DQO:N} = 1,84$$

$$\text{SÓLIDOS} = 0,46656 \text{ gSSV/L}$$

Tempo horas	DQO mgO <sub>2</sub> /L	N-NO <sub>3</sub> mg/L	N-NO <sub>2</sub> mg/L	N-NH <sub>4</sub> mg/L
0	370,99	201,36	40,58	3,16
2	365,60	200,50	44,07	4,96
4	354,22	198,51	38,68	5,24
6	351,06	200,79	38,68	4,39
8	331,46	188,27	51,79	4,86
10	306,18	142,22	33,30	3,58
12	268,89	106,00	34,46	4,20
14	172,81	79,95	21,36	1,76
16	81,78	35,25	35,48	1,05

Q NO <sub>3</sub>	18,415	(mg N-NO <sub>3</sub> /h)
SSV	0,467	(gSSV/L)
Q NO <sub>3</sub> X	39,43255	(mg N-NO <sub>3</sub> /g SSV.h)

Q DQO	31,637	(mg DQO/h)
SSV	0,467	(gSSV/L)
Q DQOX	67,74518	(mg DQO/g SSV.h)



### 9.3 ANEXO 04

#### Ensaio de atividade metanogênica do inóculo

Tempo horas	T °C	Fator De Correção	Vol. de Gás Produzido mL	Vol. de gás Inóculo mL	Vol. de Gás s/ Inóculo mL	Vol. de Gás Acum. mL	Vol. de Gás CNTP mL	Vol. de Gás Seco CNTP mL	mg DQO de CH <sub>4</sub> produzido
0,00	26	0,88	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
9,00	26	0,88	31,00	8,00	23,00	23,00	21,00	18,49	52,82
21,00	24	0,89	8,00	1,00	7,00	30,00	27,58	24,55	70,16
33,00	26	0,88	22,00	14,00	8,00	38,00	34,70	30,54	87,27
45,15	24	0,89	1,00	2,00	0,00	38,00	34,93	31,10	88,86
56,30	23	0,90	32,00	15,00	17,00	55,00	50,73	45,41	129,77
69,45	24	0,89	17,00	0,00	17,00	72,00	66,18	58,93	168,37
92,60	24	0,89	28,00	0,00	28,00	100,00	91,92	81,84	233,85
118,05	26	0,88	18,00	0,00	18,00	118,00	107,74	94,84	270,98
143,90	26	0,88	38,00	13,00	25,00	143,00	130,57	114,93	328,40
166,90	24	0,89	13,00	0,00	13,00	156,00	143,39	127,67	364,81
189,90	24	0,89	22,00	0,00	22,00	178,00	163,62	145,68	416,26
214,05	24	0,89	26,00	2,00	24,00	202,00	185,68	165,32	472,39
243,20	25	0,89	17,00	3,00	14,00	216,00	197,88	175,19	500,59
267,65	26	0,88	26,00	14,00	12,00	228,00	208,17	183,25	523,60
292,80	25	0,89	0,00	0,00	0,00	228,00	208,87	184,93	528,41
335,65	25	0,89	15,00	0,00	15,00	243,00	222,61	197,09	563,17
362,65	27	0,88	19,00	2,00	17,00	260,00	236,60	207,04	591,57
403,80	25	0,89	26,00	0,00	26,00	286,00	262,01	231,97	662,82
457,50	27	0,88	30,00	14,00	16,00	302,00	274,82	240,48	687,14

## 9.4 ANEXO 05

### Acompanhamento analítico do reator nitrificante

TEMPO DE OPERAÇÃO dias	entrada	Saída do reator nitrificante		
	$\text{NH}_4^+$ mg.L <sup>-1</sup>	$\text{NH}_4^+$ mg.L <sup>-1</sup>	$\text{NO}_3^-$ mg.L <sup>-1</sup>	$\text{NO}_2^-$ mg.L <sup>-1</sup>
0	379,8184667	0	0	15,764665
3	379,8184667	92,45442667	4,56195	30,180934
8	450,3331333	10,97826667	81,86265	237,26486
10	427,4158667	57,69423333	36,89688333	257,06828
13	427,4158667	85,9001	41,44398333	253,76771
15	493,1223	124,6831667	31,33931667	248,26676
17	456,9835333	122,5113033	11,7252	230,28754
20	456,9835333	109,3779467	13,83087	241,28944
22	456,9835333	87,95911667	17,75766	182,61264
24	456,9835333	94,74615333	13,48941	212,6845
29	475,93435	98,62446	2,0505	289,6978
31	475,93435	103,5604867	1,76595	287,49742
34	475,93435	83,027055	18,32676	178,94534
36	486,51155	87,03757667		178,21188
38	481,22295	79,45725	23,989305	239,82252
41	481,22295	71,78878	35,68431	255,22518
43	481,22295	78,66396	27,916095	262,55978
45	531,46465	37,4789875	64,36695	234,6883
48	531,46465	37,6112025	145,80516	121,73546
52	531,46465	33,44643	131,12238	192,88108
55	531,46465	39,26389	152,207535	158,40846
58	500,000202	37,8756325	199,07466	106,3328
59	500,000202	53,675325	224,85489	69,6598
62	500,000202	27,761185	314,65887	10,81381
65	500,000202	17,5145225	308,34186	-0,55482
67	506,3438	24,6541325	328,66395	32,674698
70	506,3438	13,6802875	366,22455	1,062572
71	506,3438	8,7883325	378,17565	0,475804
72	506,3438	12,82089	361,9563	1,575994
73	490,478	21,28265		3,189606
76	490,478	1,903103	383,29755	0,475804
78	490,478	2,220419	355,98075	1,869378
79	490,478	0,210751	379,88295	0,329112
83	490,478	11,951443	367,93185	3,336298

TEMPO DE OPERAÇÃO dias	entrada	saída do reator nitrificante		
	$\text{NH}_4^+$ $\text{mg.L}^{-1}$	$\text{NH}_4^+$ $\text{mg.L}^{-1}$	$\text{NO}_3^-$ $\text{mg.L}^{-1}$	$\text{NO}_2^-$ $\text{mg.L}^{-1}$
84	490,478	21,338708	364,944075	4,729872
86	490,478	0,237194	396,95595	0
87	490,478	2,93438	386,71215	0,18242
88	499,9999971		383,29755	0
89	499,9999971	4,468074		0
90	499,9999971	1,797331	372,2001	0,475804
95	494,44445	36,751805	366,22455	-0,404348
97	494,44445	61,47601	385,8585	-0,331002
99	494,44445	60,68272	395,24865	0,329112
101	494,44445	54,86526	370,4928	-0,624386
104	494,44445	24,98467	386,71215	0,989226
106	494,44445	10,837665	374,76105	0,255766
107	494,44445	-4,10263	376,46835	0,329112
110	481,22295	5,284635	363,236775	0,91588
111	481,22295	8,85444	388,846275	0,035728
112	481,22295	-0,268395	423,6988	13,3847
113	481,22295	3,698055	385,63735	5,976754
115	481,22295	5,549065	425,4691	1,429302
117	481,22295	14,539685	398,9146	1,28261
119	481,22295	110,263345	372,3601	38,469032
121	481,22295	105,503605	378,55615	37,76374

## 9.5 ANEXO 06

### Acompanhamento analítico do reator desnitrificante

TEMPO DE OPERAÇÃO dias	Entrada		Saída Reator desnitrificante			
	DQO mg.L <sup>-1</sup>	NO3 mg.L <sup>-1</sup>	DQO mg.L <sup>-1</sup>	NO3 mg.L <sup>-1</sup>	NO2 mg.L <sup>-1</sup>	NH4 mg.L <sup>-1</sup>
0	986,39	148,55	210,86	0,00	0,00	14,00
3	986,39	148,55	59,06	0,00	0,44	8,89
8	1079,10	218,63	128,98	7,90	1,87	
10	1079,10	218,63	128,14	1,03	1,65	21,26
13	1079,10	218,63	53,13	7,85	0,11	14,34
15	1079,10	218,63	21,10	0,00	0,11	3,84
17	1028,53	209,65	32,90	0,50	0,00	5,15
20	1028,53	209,65	37,96	2,49	19,36	17,29
22	1028,53	209,65	32,06	1,69	2,71	18,80
24	1028,53	209,65	32,90	10,50	1,17	15,87
29	834,69	252,24	40,49	36,12	2,57	24,93
31	834,69	252,24	55,66	112,62	2,53	22,06
34	725,44	252,24	61,56	133,26	4,00	24,63
36	725,44	235,23	69,14	142,63	0,62	32,05
38	725,44	235,23	37,54	189,54	3,70	20,87
41	725,44	235,23	41,33	110,65	4,66	9,91
43	725,44	237,51	53,97	134,10	2,02	18,77
45	1159,22	257,65	119,64	88,00	3,87	11,39
48	1159,22	257,65	93,64	97,60	1,73	13,55
52	1159,22	257,65	73,83	131,56	2,97	14,79
55	1159,22	257,65	87,45	181,98	2,76	15,82
58	1159,22	257,65	112,21	164,15		
58						
59		164,16		119,55		
60				146,65		3,59
61				151,46		
62				132,25		
63				101,37		
64				83,54		
65				59,18	7,96	4,13
66				43,33		
67				28,23		
68				13,62		
69			156,78	2,09	3,32	2,26

TEMPO DE OPERAÇÃO dias	Entrada		Saída Reator desnitrificante			
	DQO mg.L <sup>-1</sup>	NO3 mg.L <sup>-1</sup>	DQO mg.L <sup>-1</sup>	NO3 mg.L <sup>-1</sup>	NO2 mg.L <sup>-1</sup>	NH4 mg.L <sup>-1</sup>
70	314,02	54,31	136,97	0,93	0,76	2,46
71	333,83	54,31	135,73	0,38	1,18	2,01
72	333,83	54,31	123,35	0,17	0,42	3,34
73	333,83	54,31	101,06	1,61	0,97	3,87
76	333,83	54,31	88,68	1,07	14,62	3,96
78	333,83	54,31	80,66	1,75	8,14	0,80
79	333,83	54,31	83,05	4,63	9,80	2,60
83	598,82	97,22	178,09	0,43	1,94	3,23
84	598,82	97,22	146,57	2,99	3,04	3,46
86	598,82	97,22	157,35	2,99	3,66	1,46
87	598,82	97,22	92,64	2,99	2,01	1,26
88	598,82	97,22	92,64	2,99	1,45	2,23
89	598,82	97,22	109,42	2,99	1,66	5,07
90	598,82	97,22	138,18	3,54	1,04	5,73
96	1148,04	196,98	188,51	1,35	1,80	2,57
98	1148,04	196,98	301,15	1,16	1,52	1,55
100	1148,04	196,98	286,77	1,53	3,04	1,76
102	1148,04	196,98	277,19	1,71	2,42	1,89
104	1148,04	196,98	231,65	1,71	1,39	1,62
106	1148,04	196,98	238,84	3,17	1,25	1,19
107	1148,04	196,98	270,00	2,08	0,90	1,60
110	1914,46	288,69	325,12	1,71	1,73	2,12
111	1914,46	288,69	327,52	3,17	1,32	2,16
112	1914,46	288,69	394,62	6,14	1,39	2,41
113	1914,46	288,69	440,16	5,08	1,80	3,71
115	1914,46	288,69	437,76	4,90	2,21	4,89
117	1914,46	288,69	468,92	6,67	2,63	6,64
119	1914,46	288,69	394,62	6,14	8,21	8,41
121	1914,46	288,69	375,45	0,00	0,00	1,14

## 9.6 ANEXO 07

### Acompanhamento analítico dos reatores unidos

TEMPO DE OPERAÇÃO dias	Entrada		Saída Reator Nitrificante			Saída Reator Desnitrificante				
	DQO mg.L <sup>-1</sup>	NH <sub>4</sub> mg.L <sup>-1</sup>	DQO mg.L <sup>-1</sup>	NO <sub>3</sub> mg.L <sup>-1</sup>	NO <sub>2</sub> mg.L <sup>-1</sup>	NH <sub>4</sub> mg.L <sup>-1</sup>	DQO mg.L <sup>-1</sup>	NO <sub>3</sub> mg.L <sup>-1</sup>	NO <sub>2</sub> mg.L <sup>-1</sup>	NH <sub>4</sub> mg.L <sup>-1</sup>
0	2530,4	406,52	190,90	110,61	38,34	60,77	114,21	18,29	0,00	231,22
1	2530,4	406,52	0,00	111,31	42,62	85,97	133,38	36,70	24,59	213,06
2	2176,8	476,60	107,02	118,32	34,76	84,49	0,00	0,00	0,00	
3	2176,8	476,60	200,49	110,61	25,38	62,93	85,45	33,98	7,91	117,40
4	2176,8	476,60	310,74	90,36	10,01	38,41	214,87	64,04	1,15	
5	2176,8	476,60	235,24	60,97	9,66	29,28	195,70	4,60	2,53	127,62
6	2221,0	476,60	164,07	55,99	50,20		235,62	0,00	0,00	101,51
7	2221,0	476,60	107,08	72,61	5,80	1,18	269,58	0,00	0,00	72,00
8	2221,0	476,60	107,08	36,08	0,98		327,78	0,00	0,00	43,63
9	2221,0	476,60	88,89	31,73			304,74	0,00	0,00	3,33
10	2221,0	476,60	103,44	27,59			313,23	0,00	0,00	0,00
12	2227,1	497,09	122,84	17,77	0,76	6,18	322,93	0,00	2,92	0,00
13	2227,1	497,09	207,73	5,08	1,18	20,48	519,38	0,00	2,02	40,23
14	2227,1	497,09	167,71	0,10	1,25	153,42	473,30	0,00	0,09	248,99
15	2227,1	497,09	184,69	0,10	0,97	215,85	472,09	0,00	1,20	237,87
16	2227,1	497,09	215,01	0,10	1,87	257,16	452,69	0,00	2,30	258,98
17	2227,1	497,09	173,78	0,10	4,28	258,52	451,47	0,00	2,71	263,75
18	2227,1	497,09	223,49	0,10	5,38	250,22	504,83	0,00	5,13	289,40
19	2269,5	497,68	183,48	0,10	5,25	252,09	439,35	0,00	7,26	285,44
20	2242,6	497,68		0,10	5,25	334,35	237,64	0,00	5,13	378,66
21	1025,1	230,84	211,29	0,10	6,62	361,17	335,55	0,00	3,47	374,58
22	1025,1	230,84	432,20	0,10	8,25	319,95		0,00	0,51	311,56
23	1025,1	230,84	399,57	0,10	10,63	299,43		0,00	3,49	340,94
24	1112,9	216,27	255,22	1,92	22,24	239,96		0,00	0,21	279,37
25	1025,1	211,61	183,67	4,45	34,12	194,13	183,67	0,16	4,30	230,28
26	1025,1	211,61	169,86	9,08	106,30	73,74	169,86	2,38	0,00	208,41
27	1025,1	211,61	103,34	15,02	97,74	7,22	207,52	0,00	1,38	119,16
28	1008,3	216,27	82,00	11,61	69,09	0,00	171,12	0,16	0,00	87,67
29	1067,9	225,60	124,68	11,95	44,53	12,58	102,08	0,00	5,10	90,71
30	1052,3	214,52	120,91	14,00	49,74	16,08	124,68	0,16	13,28	69,48
31	1027,1	221,52	110,87	9,90	36,35	14,68	99,57	0,00	0,00	68,78
32	1061,6	227,93	113,38	11,44	43,05	15,15	112,12	0,00	5,84	65,05
34	1061,7	227,93	89,53	19,72	26,68	1,62	262,75	0,00	4,81	104,00
35	1061,7	227,93	79,49	17,70	25,19	42,66	208,78	2,21	4,16	131,98

TEMPO DE OPERAÇÃO dias	Entrada		Saída Reator Nitrificante			Saída Reator Desnitrificante				
	DQO mg.L <sup>-1</sup>	NH <sub>4</sub> mg.L <sup>-1</sup>	DQO mg.L <sup>-1</sup>	NO <sub>3</sub> mg.L <sup>-1</sup>	NO <sub>2</sub> mg.L <sup>-1</sup>	NH <sub>4</sub> mg.L <sup>-1</sup>	DQO mg.L <sup>-1</sup>	NO <sub>3</sub> mg.L <sup>-1</sup>	NO <sub>2</sub> mg.L <sup>-1</sup>	NH <sub>4</sub> mg.L <sup>-1</sup>
36	1112,9	208,69	85,77	27,06	27,42	13,98	154,80	3,58	0,00	106,10
37	1075,3	212,86	60,66	46,53	7,33	7,22	144,76	2,04	0,00	98,63
38	1075,3	227,93	31,79	47,47	0,00	19,34	144,76	2,56	0,88	99,10
39	1075,3	227,93	31,79	70,87	0,00	2,44	144,76	0,00	0,36	104,00
40	1075,3	227,93	45,60	62,15	0,00	5,12	66,94	5,63	0,00	60,62
41	1012,5	205,77	41,83	70,86	0,00	2,68	56,90	5,97	0,00	55,26
42	1075,3	205,77	28,03	62,83	0,42	6,41	59,41	2,04	0,00	60,62
43	1025,0	205,19	36,81	57,03		9,90	60,66	2,21	0,00	66,22
44	999,94	205,77	33,05	65,22	0,00	10,72	51,88	7,34	0,00	65,75
45	1012,5	226,76	29,28	54,64	0,00	21,10	48,11	5,97	0,29	73,91
46	1012,5	226,76	34,30	72,23	0,00	0,00		3,92	0,66	91,87
47	987,39	226,76	10,45	123,46	0,42	0,00	53,13	0,00	5,12	87,91
48	987,39	226,76	2,92	116,46	0,00	0,00	60,66	1,36	6,09	74,15
49	987,39	226,76	2,92	94,60	0,00	13,64	56,90	8,28	3,71	60,85
50	987,39	226,76	7,94	90,84	0,00	13,17	36,81	20,91	2,15	49,89
51	1012,5	245,42	7,94	99,72	0,00	2,91	38,07	25,61	3,93	64,59
53	1156,8	243,09	10,45	70,18	0,36	-4,79	61,92	5,54	3,56	59,22
54	1037,6	243,09		123,97	0,06	0,63	31,79	15,45	2,52	68,32
55	981,12	253,00	25,52	122,61	-0,61	0,67	46,85	7,68	5,35	71,58
56	993,67	247,75	19,24	112,02	0,51	-0,07	51,88	5,03	5,57	45,93
57	1056,4	210,44	48,11	63,52	-1,20	6,82	68,19	34,06	3,49	53,39
59	1056,4	210,44	59,41	72,75	-1,35	0,46	79,49	32,53	0,36	56,89
60	1062,7	207,52	46,85	80,43	-0,76	0,11	87,02	31,42	2,67	52,46
61	1021,0	206,36	32,62	75,31	2,11	8,45	49,02	29,97	3,19	62,25
62	957,93	259,41	27,57	74,54	0,64		51,54	29,71	1,49	56,42
63	957,93	259,41	17,48	58,40	0,18	1,40	52,80	3,15	2,34	42,43
64	957,93	258,83	23,79	29,97	0,72	2,97	89,39	1,02	3,43	50,59
65	957,93	251,25	38,93	27,66	1,34	1,51	139,86	0,51	2,81	
66	983,16	254,17	25,05	24,76	1,42	1,10	142,38	0,16	1,18	47,79
67	957,93	259,25	57,85	24,76	0,88	2,85	187,80	0,00	1,11	55,72
68	957,93	244,84	30,09	25,35	-0,28	0,07	108,32	0,00	-0,28	48,26
69	1109,3	255,91	43,97	23,56	-0,28	-0,47	148,69	0,16	-0,28	58,29
70	957,93	255,91	33,88	17,84	1,65	0,18	197,89	0,00	1,80	52,76
71	1002,1	258,35	3,60	20,66	0,57	2,32	45,23	0,00	3,19	51,66
72	1002,1	258,35	3,60	18,78	0,80	1,97	32,62	0,00	1,42	59,53
73	1002,1	258,35	16,22	18,82	1,65	6,90	52,80	0,00	1,73	52,54
74	1002,1	258,35	30,09	19,00	1,26	28,77	46,50	0,00	4,82	65,22
75	1002,1	258,35	30,09	19,94	1,80	28,11	62,90	0,00	6,13	82,27

TEMPO DE OPERAÇÃO dias	Entrada		Saída Reator Nitrificante			Saída Reator Desnitrificante				
	DQO mg.L <sup>-1</sup>	NH4 mg.L <sup>-1</sup>	DQO mg.L <sup>-1</sup>	NO <sub>3</sub> mg.L <sup>-1</sup>	NO <sub>2</sub> mg.L <sup>-1</sup>	NH <sub>4</sub> mg.L <sup>-1</sup>	DQO mg.L <sup>-1</sup>	NO <sub>3</sub> mg.L <sup>-1</sup>	NO <sub>2</sub> mg.L <sup>-1</sup>	NH <sub>4</sub> mg.L <sup>-1</sup>
76	1002,1	258,35	21,26	21,44	1,57	33,25	67,94	0,51	1,49	96,26
77	1002,1	258,35	22,52	24,63	1,18	39,91	46,50	0,00	1,96	99,76
78	1002,1	258,35	28,83	22,76	1,11	43,52	52,80	1,70	0,95	91,01
79	1002,1	258,35	26,31	25,95	1,11	43,30	46,50	0,34	1,57	112,66
80	1002,1	258,35	32,62	28,57	2,58	42,87	55,33	2,38	1,65	106,75
81	1002,1	258,35	90,65	56,16	4,20	50,52	260,98	2,73	5,90	106,10
82	1109,3	265,94	105,79	62,35	11,69	21,99	260,98	12,32	4,89	80,96
84	1109,3	265,94	33,88	35,75	1,49	2,81	76,78	0,89	3,97	49,26
85	1109,3	265,94	22,52	58,27	2,96	2,42	67,94	12,10	3,19	55,82
86	1109,3	265,94	8,65	83,23	0,10	2,31	50,28	20,19	2,81	61,72
87	1109,3	265,94	7,38	87,73	0,80	2,59	43,97	32,52	4,74	
88	1109,3	265,94	-58,22	110,81	0,26	2,48	57,85	47,22	1,73	52,54
89	1109,3	265,94	35,14	117,57	0,57	2,17	51,54	47,51	2,58	56,47
90	1109,3	265,94	45,23	105,37	0,41	1,97	62,90	42,91	3,50	56,47
91	1109,3	265,94	45,23	105,93	0,00	1,97	60,37	39,05	2,34	58,66
92	1109,3	265,94	40,19	99,18	0,33	2,19	70,47	0,00	2,81	62,16
93	1109,3	265,94	41,45	90,73	0,10	2,15	56,59	32,22	2,19	62,81
94	1109,3	265,94	38,93	83,04	1,73	2,89	-58,22	36,38	5,20	63,03
95	1109,3	265,94	37,66	118,88	1,26	2,70	84,35	35,86	1,42	72,87
96	1109,3	265,94	41,45	121,51	1,42	5,48	84,35	33,85	1,96	81,61
97	1092,5	253,20	42,71	105,93	1,88	10,62	79,30	31,11	3,58	84,02
98	1092,5	253,20	32,62	97,11	1,96	1,33	83,08	23,75	1,80	83,58
99	1092,5	253,20	45,23	90,17	1,26	26,36	70,47	22,27	5,82	79,86
100	1092,5	253,20	42,71	61,09	0,88	50,68	71,73	15,14	3,04	96,04
101	1092,5	253,20	32,62	87,73	1,96	6,52	131,03	15,44	0,03	87,52
102	1092,5	253,20	28,83	97,11	1,03	1,55	75,51		6,98	77,68
103	1092,5	253,20	19,85	98,05	0,41	1,99	59,95	32,37	1,57	66,97
104	1092,5	253,20	37,39	96,17		5,05	73,74	32,37		66,09
106	1092,5	253,20	32,38	99,18	0,26	1,44	88,78	37,42	5,20	61,28
107	1092,5	253,20	23,61	101,43		2,20	101,31	45,58		44,23
108	1094,0	248,95	29,87	102,93	3,19	3,13	96,30	42,17	6,44	54,72
109	1094,0	248,95	60,14	108,56	1,21	0,84	108,57	61,77	12,80	36,14
110	1094,0	248,95	49,51	117,94		0,95	84,95	60,13		40,73
111	1094,0	248,95	71,95	110,81		1,11	84,95	51,23		44,45
112	1094,0	248,95	55,42	108,18	0,43	18,11	75,50	47,36	3,66	57,35
113	1094,0	248,95	61,32	111,94		1,33	80,22	50,19		50,57
114	1094,0	248,95	60,14	120,76		0,95	67,23	51,52		55,82
115	1094,0	248,95	60,14	110,25	1,21	0,56	87,31	55,38	2,72	53,85



TEMPO DE OPERAÇÃO dias	Entrada		Saída Reator Nitrificante			Saída Reator Desnitrificante				
	DQO mg.L <sup>-1</sup>	NH <sub>4</sub> mg.L <sup>-1</sup>	DQO mg.L <sup>-1</sup>	NO <sub>3</sub> mg.L <sup>-1</sup>	NO <sub>2</sub> mg.L <sup>-1</sup>	NH <sub>4</sub> mg.L <sup>-1</sup>	DQO mg.L <sup>-1</sup>	NO <sub>3</sub> mg.L <sup>-1</sup>	NO <sub>2</sub> mg.L <sup>-1</sup>	NH <sub>4</sub> mg.L <sup>-1</sup>
116	1094,0	248,95	62,50	116,06		0,35	82,58	64,44		45,32
117	1094,0	248,95	64,87	110,06		1,99	89,67	62,07		47,73
118	1094,0	248,95	71,95	116,06	1,48	2,31	81,40	62,96	2,72	41,17
119	1094,0	248,95	61,32	116,06		2,31	79,04	55,23		43,36
120	1094,0	248,95	60,14	119,07		1,55	79,04	62,66		48,60
123	1094,0	248,95	60,14	107,43	1,93	5,70	106,21	35,34	2,56	105,19
124	1094,0	248,95	93,22	115,69		1,93	93,22	41,13		74,69
125	1094,0	248,95		93,55		2,09				64,64
126	1094,0	248,95	79,04	109,50	1,61	2,97	79,04		4,29	55,23
127	2297,9	307,67	75,50	113,25		2,15	90,85	30,07		50,32
128	2297,9	307,67	79,04	103,12		2,75	122,75	24,13		65,62
129	2297,9	307,67	95,58	102,74	1,61	2,59	154,64	20,79	5,08	78,30
130	2297,9	307,67	116,84	89,23		13,84	164,09	16,18		78,19
131	2297,9	307,67	115,66	87,54		8,98	157,00	16,48		65,73
132	2297,9	307,67	121,56	71,78	4,92	9,14	152,28	13,06	6,97	60,70
133	2297,9	307,67	101,48	72,16		4,23	175,90	15,66		53,16
134	2297,9	307,67	121,56	76,85		4,23	145,19	15,44		44,85
135	2297,9	307,67	110,93	75,72	1,93	3,73	164,09	14,70	7,76	53,38
136	2298	307,67	102,66	83,79		3,52	168,81	15,29		56,77
137	2026,3	254,55	107,39	90,17		6,58	155,82	32,07		47,51
138	2026,3	254,55	105,03	88,86		7,83	121,56	32,07		32,64
139	2026,3	254,55	95,58	79,29	1,93	2,15	116,84	35,56	4,45	25,87
140	2026,3	254,55	96,76	47,76		2,97	168,81	2,96	5,08	49,26
141	2026,3	254,55	97,94	57,15		2,86	157,00	10,98		35,70
142	2026,3	254,55	95,58	49,64		3,08	151,09	5,04		43,79
143	2026,3	254,55	102,66	56,02	4,29	3,13	141,64	15,14	9,80	28,93
144	2026,3	254,55	103,85	49,64		2,42	138,10	15,73		28,49
145	2026,3	254,55	107,39	53,39		3,08	138,10	22,27		20,40
146	2026,3	254,55	94,40	54,89	4,76	3,35	119,20	30,58	8,39	33,92
147	2026,3	254,55	90,85	49,26		3,62	113,30	34,74		17,63
148	2026,3	254,55	105,03	56,40		4,06	116,84	38,90		16,65
149	2026,3	254,55	94,40	53,02	3,50	3,46	152,28	41,57	10,59	15,34
150	2026,3	254,55	90,85	56,40		4,01	112,11	34,15		30,86
151	2026,3	254,55	93,22	58,83	3,82	3,13	102,66	32,81	3,35	27,03
152	2026,3	254,55	93,22	52,45	3,35	6,85	165,27	18,85		35,27
153	2026,3	254,55	101,48	48,51	2,24	2,20	144,01	20,48	6,50	29,80
154	2026,3	254,55	99,12	57,15	1,30	2,26	144,01	24,64	6,18	26,30
155	2026,3	254,55	106,21	49,83	2,87	3,24	139,28	12,32	3,19	41,28

TEMPO DE OPERAÇÃO dias	Entrada		Saída Reator Nitrificante			Saída Reator Desnitrificante				
	DQO mg.L <sup>-1</sup>	NH <sub>4</sub> mg.L <sup>-1</sup>	DQO mg.L <sup>-1</sup>	NO <sub>3</sub> mg.L <sup>-1</sup>	NO <sub>2</sub> mg.L <sup>-1</sup>	NH <sub>4</sub> mg.L <sup>-1</sup>	DQO mg.L <sup>-1</sup>	NO <sub>3</sub> mg.L <sup>-1</sup>	NO <sub>2</sub> mg.L <sup>-1</sup>	NH <sub>4</sub> mg.L <sup>-1</sup>
158	2026,3	254,55	97,94	48,89	3,66	3,24	132,19	0,00	8,54	73,27
159	2026,3	254,55	121,27	39,88	4,61	6,25	153,63	7,71	7,13	44,63
160	2026,3	254,55	121,27	52,08	11,22	3,41	168,56	19,74	11,22	37,31
161	2168,0	306,59	91,40	46,83	4,13	3,95	148,65	10,39	14,21	27,91
162	2168,0	306,59	78,96	49,08	3,82	4,61	141,18	8,75	9,49	50,32
163	2168,0	306,59	96,38	56,58	3,50	2,75	147,41	17,51	10,28	47,36
164	2168,0	306,59	85,18	54,71	3,82	5,59	148,65	7,86	11,85	47,26
165	2168,0	306,59	112,56	50,39	2,87	3,19	190,96	7,12	9,80	47,80
166	2168,0	306,59	111,31	59,02	4,13	9,04	194,70	7,12	10,59	52,54
167	2168,0	306,59	116,29	48,51	2,72	7,45	184,74	0,88	10,91	51,23
168	2168,0	306,59		50,39	3,66	2,37		9,20	11,06	51,66

TEMPO DE OPERAÇÃO dias	pH		TEMPO DE OPERAÇÃO dias	pH		TEMPO DE OPERAÇÃO dias	pH	
	RN	RD		RN	RD		RN	RD
0	7,74	8,28	38	7,23	8,43	76	7,06	7,35
1	7,72	8,41	39			77	6,20	7,22
2	7,87		40			78	6,34	7,34
3	8,12	8,83	41	6,86	8,39	79	6,25	7,44
4	8,43	9,00	42	6,81	8,52	80	6,48	7,44
5	8,43	8,84	43	6,59	8,30	81	6,40	7,26
6	8,47	8,79	44	6,63	8,24	82	7,58	7,54
7	8,44	8,75	45	6,71	8,10	84	8,08	7,97
8	8,40	8,66	46	6,80	7,86	85	7,18	7,49
9	8,45	8,58	47	6,90	8,41	86	7,44	7,41
10	8,69	8,10	48	6,90	8,47	87	7,11	7,20
12	8,42	7,31	49	6,95	8,20	88	6,99	7,68
13	8,22	6,95	50	6,90	7,87	89	7,75	7,60
14			51	7,02	7,97	90	7,80	7,77
15			53	7,40	8,30	91	7,68	
16			54	7,53	8,10	92	7,57	7,49
17	8,60	8,36	55	7,30	8,08	93	8,00	7,61
18	8,66	8,34	56	6,94	7,82	94	7,65	7,51
19	8,50	8,60	57	6,35	7,71	95	7,81	
20			59	7,38	7,52	96	7,90	7,51
21	7,70	8,06	60	7,30	7,62	97	7,60	7,89
22	7,80	7,99	61			98	7,23	7,68
23	8,60	7,71	62			99	6,01	7,55
24	8,58	8,13	63	8,46	8,96	100	5,05	7,30
25	8,25	8,35	64	8,29	8,57	101	7,47	7,35
26	7,48	8,38	65	8,26	8,35	102	7,40	7,83
27			66	8,41	8,54	103	8,10	7,50
28	8,34	9,40	67		8,39	104	7,30	7,48
29	8,56	8,61	68	8,27	8,51	106	7,99	7,76
30	8,53	8,63	69	8,02	8,43	107	8,30	7,52
31	8,32	8,72	70	8,10	8,45	108	7,55	7,66
32	8,47	8,62	71	7,77	7,93	109	7,58	7,32
34	9,00	8,43	72	7,94		110	7,65	7,25
35	7,90	7,93	73	7,60	7,86	111	7,84	7,59
36	7,71	8,23	74	7,52	7,76	112	6,45	7,12
37	7,44	8,46	75	7,28	7,33	113	7,10	6,99

TEMPO DE OPERAÇÃO dias	pH		TEMPO DE OPERAÇÃO dias	pH		TEMPO DE OPERAÇÃO dias	pH	
	RN	RD		RN	RD		RN	RD
114	7,93	7,35	133	7,89	7,84	150	8,07	8,11
115	7,83	7,55	134	7,76	7,77	151	8,05	8,33
116	7,68	7,59	135	8,03	7,78	152	7,90	8,07
117	8,10	7,46	136			153	7,76	7,89
118	7,85	7,39	137	8,09	7,94	154	7,51	7,93
119	8,49	7,33	138	7,90	7,80	155	7,16	7,85
120	7,01	6,98	139	8,38	8,00	158	7,61	7,60
123	8,27	7,27	140	8,07	8,17	159	7,62	7,86
124	7,20	7,11	141	8,03	7,94	160	8,00	7,80
125			142	7,59	7,95	161	7,50	7,84
126	8,15	7,77	143	7,94	7,90	162	7,65	7,75
127	7,17	7,48	144	7,99	7,79	163	7,63	7,74
128	7,17	7,40	145	8,18	8,00	164	7,65	7,93
129	7,82	7,60	146	8,03	7,76	165	7,90	7,68
130	7,72	7,81	147	8,22	7,97	166	7,65	7,97
131	7,80	7,81	148	8,00	7,75	167	7,70	7,92
132	7,78	7,82	149	8,05	7,71	168	7,50	7,80